propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

Postverlagsort Dresden

BAND 107 APRIL 1944 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT

Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft,**

zur Zeit vereinigt mit den

KOLLOID-BEIHEFTEN

Unter besonderer Mitwirkung von

L. EBERT WIEN · **G. F. HÜTTIG** PRAG · **E. MANEGOLD** DRESDEN · **G. SCHEIBE** MÜNCHEN

nach 36jähriger Leitung durch

WOLFGANG OSTWALD †
(1907—1943)

herausgegeben von

H. ERBRING MÜNCHEN · **F. HORST MÜLLER** LEIPZIG · **W. SCHEELE** WUPPERTAL/HANNOVER

REFERATENTEIL: **R. E. LIESEGANG,** FRANKFURT; PATENTTEIL: **J. REITSTÖTTER,** BERLIN

INHALT

Aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A.G.

Ruska, E. (Berlin), Zur Entwicklung der Übermikroskopie und über ihre Beziehungen zur Kolloidforschung (mit 4 Abb. im Text und auf einer doppelseitigen Tafel) . . . 2

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Schweiz (Vorstand: Prof. Dr. H. Pallmann).

Perrenoud, Henri (Zürich, Schweiz), Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. Dioxanextraktion und Dispersitätschemie des Fichtenholzlignins (mit 8 Abb.) 16

Tschapek, M. W., und **N. Ssakun** (Dresden), Über die Wechselwirkung des Humats mit den mineralischen Bestandteilen des Bodens (mit 16 Abb.) 41

Aus dem Institut für angewandte Chemie der Technischen Hochschule München (Direktor: Prof. Dr. H. Lüers).

Genninger, C. (München), Die chemische Aufbereitung von Braunkohle unter Berücksichtigung eines eigenen Verfahrens (mit 1 Abb.) 56

Rzymkowski, J. (Jena), Vorlesungsversuch zu den neuzeitlichen photographischen Farbentwicklungsverfahren 62

Rzymkowski, J. (Jena), Ist Hydrosulfit ein chemischer oder physikalischer Entwickler? (mit 1 Abb.) 64

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der königl. ung. Pázmány Peter Universität, Budapest (Ungarn).

Gróh, J. (Budapest, Ungarn), Weitere spektrometrische, chemische und kolloidchemische Blutgruppenuntersuchungen (mit 1 Abb.) . 67

Referate:

I. Grenzschichtforschung 73
II. Film- und Fadenforschung 74
III. Kolloidforschung 74
IV. Methoden, Apparate und Analyse . . 75
V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie 76
VI. Biochemie und Medizin 76
VII. Technische Kolloidforschung 78

Fortsetzung umstehend

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Kolloid-Z.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Lithoprinted by EDWARDS BROTHERS, INC., ANN ARBOR, MICHIGAN, U.S.A.

Bücherbesprechungen:

Hückel, W., Lehrbuch der anorganischen Chemie, 3., neubearbeitete Auflage, Teil I 80

Jander, W., Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum. 3. Auflage 80

Kofler, L., Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. 2. Aufl. 80

Die nächsten Hefte der „Kolloid-Zeitschrift" werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, XVII, XVIII, XIX.

v. Eichborn, Johann-Ludwig, Zur Frage des gegenseitigen Haftens räumlich nicht mischbarer Stoffe. I. Probleme der Theorie der Randwinkel, insbesondere von Flüssigkeiten an Festoberflächen.

Gróh, J., und M. Weltner, Untersuchungen über die Kohlehydratgruppe und über die Ozonisierung der Eiweißkörper.

Liesegang, R. E., Scheinoptik bei Kapillarerscheinungen, III.

Lauer, K., Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 5. Mitteilung: Die Sorption organischer Dämpfe an Zellulosefasern.

Lauer, K., und U. Westermann, Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 6. Mitteilung: Zur Bestimmung der Dichte der Zellulose in verschiedenen Medien.

Lauer, K., Zur Kenntnis der Zellulosefasern. 7. Mitteilung: Über den Faserbau.

Pavelka, F., Eine Bemerkung zum quantitativen Ablauf der Ausfällung des Aluminiumoxydhydrates in wässeriger Lösung.

Umstätter, H., Strukturmechanik zähelastischer Kontinua, X. Das Scheerungs—Spannungs-Diagramm.

Seemann, H., Die wandernden Schlieren in elektronenoptischen Bildern von hochisolierenden Einkristallen, insbesondere Molybdänoxyd.

Liesegang, R. E., Ernst Küster und die Kolloidchemie.

Lepeschkin, W., Über flüssig-flüssige Entmischung einiger Lipoproteide.

Lochte, Th., und H. Brauckhoff, Weitere Untersuchungen an gedehnten Haaren, besonders an gekämmten Haaren, und über die Einwirkung von aromatischen Verbindungen und von Terpenen auf gedehnte Haare.

Meyer, K. A. G., Neue Arbeiten über Aerosole 1943 (Staub, Rauch, Nebel).

Neunhoeffer, O., Über lyophobe Assoziation.

Noll, W., Anwendung der Elektronenmikroskopie beim Studium hydrothermaler Silikatreaktionen.

Brauer, P., Über Gasadsorption an Kupferoxydul und dessen elektrische Eigenschaften.

Jayme, G., und Wellm, Die Xanthogenierung zellulosehaltiger Fasern in Emulsion zwecks Bestimmung der Xanthogenatviskosität und des Durchschnittspolymerisationsgrades, I und II.

Die „Kolloid-Zeitschrift" erscheint monatlich. Jedes Heft ist 5—6 Bogen stark. 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes RM 18.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift" zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift" ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt, Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul. — Postscheckkonten: Dresden 17417, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Zürich VIII 25401.

Manuskripte werden von den Herausgebern, sowie von den Herren des „Beirates" unter folgenden Anschriften entgegengenommen:

Prof. Dr. H. Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31; Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32; Reg.-Rat Dozent Dr. W. Scheele, Wuppertal/Barmen, Christbusch 25.

Prof. Dr. L. Ebert, Wien IX/71, Währinger Str. 42; Prof. Dr. G. F. Hüttig, Prag II, Berggasse 3; Prof. Dr. E. Manegold, Dresden-A. 24, Langemarckstr. 66b; Prof. Dr. G. Scheibe, München, Walther-von-Dyck-Platz 1.

Geschäftsführender Schriftleiter: **Dozent Dr. F. Horst Müller, Mölkau bei Leipzig, Julius-Schreck-Str. 32.**

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.

Die Schriftleitung bittet um Verständnis dafür, daß zukünftig bei allen für die Kolloid-Zeitschrift und die Kolloid-Beihefte eingesandten Beiträgen besonders strenge Auswahl getroffen und besonderer Nachdruck auf größtmögliche Kürze gelegt werden muß. Knappe Zusammenfassungen am Schlusse der Arbeiten sind nach wie vor notwendig.

Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

This material is restricted in use and cannot be quoted by title or abstract for propaganda purposes or in the popular press. Quotation of titles and abstracts in publications of purely technical or scientific nature is not prohibited.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

107. Band | April 1944 | Heft 1

Als im November 1943 Professor Wo. Ostwald plötzlich aus unserer Mitte gerissen wurde, zeigte sich, welch großen Verlust nicht nur die Wissenschaft, sondern auch die Kolloid-Zeitschrift durch sein Hinscheiden erlitten hat.

Es ist ohne weiteres verständlich, daß seine vielseitige ausgeprägte Persönlichkeit, seine 36jährige Erfahrung als Herausgeber, gepaart mit universellem Wissen und gestützt auf zahlreiche persönliche, vielfach freundschaftliche Beziehungen im In- und Ausland, nicht von heute auf morgen ersetzt werden kann.

Professor A. Lottermoser, Dresden, stellv. Vorsitzender und Ehrenmitglied der Kolloid-Gesellschaft, der dem Verstorbenen jahrzehntelang wissenschaftlich nahegestanden hat und mit ihm auch von Anfang an befreundet war, hatte trotz der gebotenen Rücksichten auf Alter und Gesundheit die Freundlichkeit, vertretungsweise die Herausgeberschaft zu übernehmen, bis sich die endgültige Regelung finden ließ. Der Dank für dieses hilfsbereite Eintreten Prof. Lottermosers sei auch an dieser Stelle zum Ausdruck gebracht.

Ab 1. April 1944 übernehmen nun die drei folgenden Herren gemeinsam die Herausgabe der Kolloid-Zeitschrift: Professor Erbring, Vorstand des Institutes für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule in München, der als langjähriger Assistent von Wo. Ostwald schon in früheren Jahren diesem bei seiner Redaktionsarbeit beigestanden hat, sowie F. Horst Müller, Dozent für Physik an der Universität Leipzig, und Reg.-Rat W. Scheele, Kunststoff-Chemiker und Dozent für allgemeine Chemie und Kolloidchemie an der Technischen Hochschule Hannover, welche nicht nur als Mitarbeiter in der Kolloid-Zeitschrift, sondern auch in ihrer Eigenschaft als „Beirats"-Mitglieder schon bisher in enger Beziehung zur Kolloid-Zeitschrift und ihrem bisherigen Herausgeber gestanden haben.

Damit dürfte die Gewähr geboten sein, daß die Kolloid-Zeitschrift auch weiterhin die Aufgabe erfüllen wird, die ihr als Organ für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloid-Physik zukommt.

Theodor Steinkopff.

Wir drei Unterzeichneten haben uns bereit erklärt, die Herausgabe der Kolloid-Zeitschrift gemeinsam zu übernehmen. Wir sind uns dabei bewußt, daß dieser Wechsel in den heutigen Zeiten uns eine besondere, nicht leichte Verantwortung auferlegt.

Die Zeitschrift soll ihrer Tradition gemäß als universelles Organ der Kolloidik im eigensten Sinne des Wortes und im Geiste ihres bisherigen Herausgebers, Wo. Ostwald, weitergeführt werden. Dabei werden wir, soweit dies nötig ist, eine elastische Anpassung an die Entwicklung der Wissenschaft und an neu herantretende Erfordernisse der Zeit erstreben. Wir bitten unsere verehrten Mitarbeiter und Leser um ihr Vertrauen und um ihre weitere Mitwirkung.

H. Erbring. F. H. Müller. W. Scheele.

Reproduced and Distributed in the Public Interest by
THE ALIEN PROPERTY CUSTODIAN

Aus dem Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A. G.

Zur Entwicklung der Übermikroskopie und über ihre Beziehungen zur Kolloidforschung

Von E. Ruska (Berlin). (Eingegangen am 20. März 1944)

1. Einleitung.
2. Systematik der Elektronenmikroskope.
3. Zur Entwicklung der Durchstrahlungsübermikroskopie.
4. Feldarten und Linsenformen der Durchstrahlungsübermikroskope.
5. Weitere Durchbildung der Durchstrahlungsübermikroskope.
6. Zusammenstellung der bis Ende 1943 erschienenen übermikroskopischen Arbeiten auf dem Gebiet der Kolloidforschung.

1. Einleitung.

Die Zahl der Untersuchungsverfahren kolloider Systeme ist in den letzten Jahren durch die Konstruktion von Übermikroskopen um ein weiteres von allgemeiner Anwendbarkeit vermehrt worden. Bei wissenschaftlichen Untersuchungsverfahren, die einen größeren technischen Aufwand erfordern, besteht häufig eine starke wechselseitige Befruchtung zwischen den Anforderungen des Arbeitsgebietes an das Forschungsgerät und den Ergebnissen, die dieses Werkzeug der Forschung ermöglicht. Nachdem heute 10 Jahre verstrichen sind, seitdem der Verfasser im Hochspannungsinstitut Neubabelsberg der Technischen Hochschule Berlin das erste Übermikroskop (1) bauen konnte, mag es gerechtfertigt sein, einige Beziehungen zwischen der Entwicklung der Übermikroskopie und den Aufgaben der Kolloidforschung aufzuzeigen. Wir werden dabei auf Unterschiede, aber auch auf manche Parallelen zum Werden und Wachsen der Ultramikroskopie stoßen. Der Wert dieser beiden Mikroskopierarten für die Erforschung kolloider Systeme leuchtet unmittelbar ein, wenn man sich die Dimensionsdefinition der Kolloide (Wo. Ostwald) vergegenwärtigt, wonach die kolloide Zerteilung bei Abmessungen von Lichtwellenlänge beginnt und sich bis zu atomaren Dimensionen erstreckt. Durch die Lichtwellenlänge ist die Auflösefähigkeit des Lichtmikroskops beschränkt, wesentlich kleinere Abmessungen können nicht mehr geometrisch ähnlich abgebildet werden. Aber auch die Anwesenheit entsprechend kleiner Teilchen ist im Lichtmikroskop nicht mehr nachweisbar. Deshalb bedeutete die Einführung der Ultramikroskopie von H. Siedentopf und R. Zsigmondy (2), durch die 1903 die bisherige Grenze des Lichtmikroskops in der bloßen Sichtbarmachung von kleinen Teilchen wesentlich überschritten wurde, für die Untersuchung von Kolloiden einen entscheidenden Fortschritt. Während Zsigmondy, der den Gedanken der seitlichen mikroskopischen Beobachtung des Tyndall-Kegels faßte, Kolloidforscher war, hat Siedentopf als Optiker im wesentlichen die Durchbildung des Spaltultramikroskops vorgenommen. Beide Forscher haben das von ihnen geschaffene Verfahren dann selbst systematisch zur Untersuchung kolloider Systeme angewandt und es deren Erfordernissen in der weiteren Entwicklung angepaßt, wobei das größere Gewicht auch der späteren Arbeiten von Siedentopf auf der optischen Seite und der von Zsigmondy auf der Anwendung der Ultramikroskopie lag. Die Übermikroskopie ist nicht aus der Kolloidforschung oder aus einem anderen der Arbeitsgebiete herausgewachsen, für die sie heute eine fruchtbare Methode darstellt, sie ist vielmehr von Ingenieuren und Physikern geschaffen worden, die keine Spezialisten auf einem Arbeitsgebiet der Mikroskopie gewesen sind. Allerdings sind dann sehr bald auch von Forschern der verschiedenen Fachgebiete wertvolle Impulse für die Ausbreitung der neuen Mikroskopie ausgegangen.

Neben die Ultramikroskopie traten in der Folgezeit weitere Verfahren, die bei der fehlenden Möglichkeit einer unmittelbaren Abbildung wenigstens die Wahrnehmung und Vermessung von kolloiden Teilchen und Größen erlaubten. Besonders wichtig sind für die Kolloidwissenschaft die verschiedenen Verfahren geworden, die auf der 1912 von Friedrich, Knipping und v. Laue (3) entdeckten Röntgenbeugung aufbauen, sowie seit 1927 auch die entsprechenden Möglichkeiten der Elektronenbeugung [Davisson und Germer (4)]. Die bisher angenommene Alternative: Wellenstrahlung oder Korpuskularstrahlung, war schon 1924/1925 mit der Erkenntnis von de Broglie (5) gefallen, nach der jeder bewegten Materie auch Welleneigenschaften zuzuordnen sind. Experimentell erfolgte dann die Ausweitung von den bisher bekannten Wellenstrahlungen auf Korpuskeln zunächst für die Elektronen, und zwar zuerst bei Beugungsuntersuchungen. Nachdem 1926/1927 die Linseneigenschaften drehsymmetrischer magnetischer und elektrischer Felder durch Busch (6) gezeigt worden waren, wurde der Übergang zur Elektronenstrahlung 1931 auch in der Mikroskopie, zunächst von Knoll und Ruska (7) insbesondere für Nichtselbstleuchter, kurz darauf auch von Brüche und Johannson (8) für Selbstleuchter durchgeführt. Der apparative Aufwand der Übermikroskopie mit Elektronen ist heute

nicht unerheblich, er wird aber in Kauf genommen, weil ein übermikroskopisches Bild besonders anschaulich ist und sehr viel aufschlußreicher sein kann als z. B. ein Sedimentationsdiagramm einer Ultrazentrifuge. Aber auch die Ultrazentrifugierung nach Svedberg (9) hat wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung für die Kolloidforschung trotz sehr umfangreichen Aufwandes kompletter Apparaturen eine wachsende Verbreitung gefunden.

Neben den aufgeführten Verfahren zur Vermessung kolloider Teilchen, die in die Kolloidforschung Eingang gefunden haben, möge auch ein Vorschlag (10) erwähnt werden, der in dieser Form bisher nicht verwirklicht worden ist. Obwohl es sich bei dieser Idee um eine Art Registrierphotometer handelt, ist sie nach der erfolgreichen Einführung der Übermikroskopie seit 1940 öfters zu Unrecht als erster Gedanke oder erster Vorschlag des Elektronenübermikroskops hingestellt worden (11). Immerhin zeigt uns dieser Vorschlag, welche Komplikationen der Autor in Kauf zu nehmen bereit war, um aus der durch das Lichtmikroskop gegebenen Begrenzung wenigstens teilweise herauszukommen. Stintzings DRP. 485155 „Verfahren und Einrichtung zum automatischen Nachweis, Messung und Zählung von Einzelteilchen beliebiger Art, Form und Größe" will die mikroskopischen Auszählverfahren, die zeitraubend und nicht frei von subjektiven Fehlern sind, durch Übergang zu einem automatischen Verfahren ablösen und sie dabei in Richtung auf kleinere Dimensionen erweitern. Dabei soll ein feiner Strahl von einem die Größe der zu registrierenden Teilchen unterschreitenden Querschnitt über das Präparat bewegt werden. Als Strahlenart für sehr kleine Teilchen werden Röntgenstrahlen und fein ausgeblendete Korpuskularstrahlen vorgeschlagen. Die Korpuskularstrahlen sollen zur Registrierung der Teilchen durch elektrische und magnetische Felder über dem Präparat abgelenkt werden. Der durch die Einwirkung des Teilchens modulierte, wegen seines geringen Querschnitts sehr energiearme Strahl soll dann, nachdem er mittels einer geeigneten Aufnahmevorrichtung in einen elektrischen Wert umgesetzt worden ist, mit einer Elektronenröhre verstärkt werden, so daß eine Aufzeichnung der verstärkten Strahlintensität erfolgen kann. Dadurch, daß dem Strahl gegenüber dem Objekt eine langsame, dem Aufzeichnungsträger aber eine mit der ersten Bewegung gekoppelte sehr viel schnellere Bewegung erteilt wird, kann die Teilchenabmessung in der Bewegungsrichtung des Strahls vergrößert und so unmittelbar gemessen werden. Das Präparat soll vom Strahl in vor- und rücklaufenden Zeilen abgetastet werden, wobei den übereinanderliegenden Zeilen übereinanderliegende Registrierkurven entsprechen. Viele übereinanderliegende Registrierausschläge bedeuten demnach ein über mehrere Zeilen ausgedehntes Teilchen. Durch ein automatisches Zählwerk werden die Ausschläge eines an den Verstärker angeschlossenen Galvanometers registriert. Dieser Vorschlag verzichtet demnach zur Erfassung submikroskopischer Teilchen bewußt auf das Prinzip der Abbildung. Weder von der kleinen Wellenlänge der Korpuskularstrahlen, noch von Linsen, noch speziell von Elektronenstrahlen ist bei Stintzing die Rede, eine Mikrophotographie wird sogar ausdrücklich abgelehnt. Die angeführten Auslegungen (11) des Stintzingschen Patents als erster Gedanke eines Elektronenübermikroskops sind daher irreführend. Besonders angreifbar sind diese und andere Ausführungen, bei denen das Stintzing-Patent durch die gleiche Autorengruppe im Fachschrifttum verwertet wird, dadurch, daß in allen Fällen die tatsächliche Einführung der Elektronenmikroskopie durchstrahlter Objekte durch Knoll und den Verfasser (7) und der Bau des ersten Übermikroskops durch den Verfasser (1) unerwähnt bleibt.

2. Systematik der Elektronenmikroskope.

Praktisch brachte nach der Einführung der Ultramikroskopie erst wieder die Entwicklung der Elektronenmikroskopie zur Übermikroskopie einen neuen wesentlichen Fortschritt in der unmittelbaren Beobachtung kolloider Teilchen. Nach dem Bau der ersten Elektronenmikroskope konnte das Auflösungsvermögen beim Durchstrahlungsverfahren bald weit über die lichtmikroskopische Grenze gesteigert werden und beträgt heute beim Durchstrahlungsübermikroskop mit magnetischen Linsen etwa 2 mμ. Damit sind selbst bisher amikroskopische Teilchen in ihrer Gestalt abbildbar oder wenigstens sichtbar geworden.

In den 12 seit Beginn der Elektronenmikroskopie (7) vergangenen Jahren haben sich mehrere für die Kolloidforschung verschieden wichtige mit Elektronenstrahlen vergrößernde Geräte herausgebildet, die daher alle als Elektronenmikroskope zu bezeichnen sind. Infolge der gegenüber Licht um rund 5 Größenordnungen kleineren Elektronenwellenlängen war es möglich, mit Elektronenmikroskopen die Leistungsgrenze des Lichtmikroskops wesentlich zu unterschreiten. Elektronenmikroskope von überlichtmikroskopischer Leistungsfähigkeit werden Elektronenübermikroskope oder kurz Übermikroskope genannt. Da sich zur Fokussierung der Elektronenstrahlen magnetische und elektrische Felder verwenden lassen, können Elektronen- und Übermikroskope mit magnetischen und elektrischen Linsen ar-

beiten: Ebenso wie beim Lichtmikroskop können wir auch im Elektronenmikroskop die Objekte in durchfallender mit Durchstrahlungsmikroskopen und in auffallender Strahlung mit Rückstrahlungsmikroskopen untersuchen, oder wir können „selbstleuchtende" Körper mit Emissionsmikroskopen betrachten. Der optischen Anordnung des Lichtmikroskops entsprechen Elektronenmikroskope, die das Objekt mit zwei vergrößernden Linsen abbilden (Fokussierungsmikroskope). Bei Elektronenmikroskopen sind darüber hinaus auch noch andere Anordnungen erprobt worden, bei denen die Objekte durch eine Punktprojektion (Schattenmikroskope, Spitzenemissionsmikroskope) und durch Abrasterung (Rastermikroskope) abgebildet werden. Tabelle I gibt einen Überblick über diese Möglichkeiten. Sie zeigt, wann die Anordnungen zum erstenmal benutzt wurden und wann sie die Leistung von Übermikroskopen erreichten. Das heute erreichte Auflösungsvermögen und die Zahl der bis Ende 1943 erschienenen wissenschaftlichen Veröffentlichungen über mit diesen Instrumenten erzielte Forschungsergebnisse zeigt die praktische Bedeutung der einzelnen Geräte.

Tabelle I. Systematik der Elektronenmikroskope (optische Anordnung, Strahlbeeinflussung durch das Objekt, Linsenart, zur Zeit erreichte Auflösung) und die praktische Bedeutung der einzelnen Geräte (Zahl der deutschen Veröffentlichungen bis einschließlich 1943, in denen neue übermikroskopische Abbildungen aus den verschiedenen Anwendungsgebieten vorgelegt werden).

Abbildung mittels	Durchstrahlung	Rückstrahlung	Emission
Vergrößerungslinsen (Fokussierungsmikroskope)	Wichtigstes Gerät für zahlreiche Gebiete magn. L. elektr. L. EM 1931 EM 1933 ÜM 1933 ÜM 1939 2 mμ 8 mμ **341** Arbeiten	Gerät für metallographische Untersuchungen magn. L. elektr. L. EM 1933 — ÜM 1940 — 25 mμ **6** Arbeiten	Gerät für metallographische und Kathoden-Untersuchungen magn. L. elektr. L. EM 1932 EM 1931 ÜM 1942 ÜM 1942 140 mμ 40 mμ **5** Arbeiten
Punktprojektion (Schattenmikroskope, Spitzenemissionsmikroskope)	Auflösung durch Verzeichnung beschränkt magn. L. elektr. L. EM — EM — ÜM — ÜM 1939 25 mμ **5** Arbeiten		Spezialgerät zur Untersuchung feinster Spitzen magn. L. elektr. L. EM — EM — ÜM — ÜM 1937 4 mμ **7** Arbeiten
Abrasterung (Rastermikroskope)	Auflösung durch Zeilenstruktur beschränkt magn. L. elektr. L. EM — EM — ÜM 1938 ÜM — 40 mμ **2** Arbeiten	Abbildungsverfahren möglich; bisher keine mikroskopischen Anordnungen bekannt geworden	Abbildungsverfahren möglich; bisher keine mikroskopischen Anordnungen bekannt geworden

Abkürzungen: magn. L. = magnetische Linse, elektr. L. = elektrische Linse, EM = Elektronenmikroskop, ÜM = Übermikroskop.

Von den in Tabelle I aufgeführten verschiedenen Mikroskopbauarten hat für die Kolloidforschung bisher lediglich das nach dem Durchstrahlungsverfahren und dem Fokussierungsprinzip arbeitende Übermikroskop praktische Bedeutung erlangt. Sowohl die frühesten als auch weitaus die meisten dieser Arbeiten sind mit den optisch besonders leistungsfähigen magnetischen Übermikroskopen (Ruska, v. Borries) durchgeführt worden, da deren besonders hohes Auflösungsvermögen zur deutlichen Abbildung kleiner Kolloide meist notwendig ist.

3. Entwicklung der Übermikroskopie.

Die Elektronenmikroskopie nahm mit dem Bau des Durchstrahlungs - Fokussierungsmikroskops ihren Anfang; die Übermikroskopie verdankt den besonders betriebssicheren und leicht zu handhabenden, mit magnetischen Linsen ausgerüsteten Geräten dieser Art ihre rasche Ausbreitung.

Die günstigen Erfahrungen und Ergebnisse mit dem ersten Übermikroskop (1) erweckten in uns früh die Hoffnung und überzeugten uns schließlich davon, daß mit dem neuen Verfahren

neben der Medizin und Biologie auch der Kolloidwissenschaft ein unmittelbares Abbildungsgerät in die Hand gegeben werden könne, und wir warben dementsprechend um die Mitarbeit dieser Fachkreise. Unsere damaligen günstigen Voraussagen (12) sind durch die Entwicklung der folgenden 10 Jahre bis in die Einzelheiten bestätigt worden.

Unsere Einschätzung der künftigen Entwicklung (12) war aber zu dieser Zeit noch nicht allgemein vorhanden. Verschiedene Schwierigkeiten des neuen Verfahrens ließen selbst mit elektronenoptischen Gedankengängen vertraute Physiker nicht an einen baldigen Erfolg glauben. Sogar der Wert des Zieles, das wir uns gesteckt hatten, schien fraglich. Auch für diese Einstellung seien einige kurze Ausführungen aus der ersten verdienstvollen zusammenfassenden Darstellung der Elektronenoptik hier angeführt (13). Den Kolloidforscher wird besonders die Ansicht von E. Brüche überraschen, daß ein Mangel an genügend kleinen Objekten herrsche.

Die Möglichkeit des neuen Geräts, die Untersuchung von Kolloiden zu fördern, war mit ausschlaggebend für Verhandlungen mit der chemischen Industrie, die v. Borries und der Verfasser 1934/1935 führten, um einen raschen, mit größeren Mitteln betriebenen Ausbau der Übermikroskopie in die Wege zu leiten. Damals kam jedoch — zum Teil unter dem Eindruck, der durch die wenig positive Einstellung anderer elektronenoptischer Stellen entstanden war — eine tatkräftige Förderung noch nicht zustande. Hierzu bedurfte es vielmehr wie bei Einführung der Ultramikroskopie erst des Interesses einer an dem Bau von Geräten selbst interessierten Stelle. Wir fanden eine entscheidende Unterstützung unserer Pläne etwa 1 Jahr später bei der Siemens & Halske A. G. sowie bei Carl Zeiss, Jena, dem Haus, das sich schon um die Mikroskopie und Ultramikroskopie frühzeitig entscheidende Verdienste erworben hat. Die Überlegung, daß das Übermikroskop nur in seiner Anwendung optischer, in seiner Technik jedoch elektrischer Natur sei, führte uns zu dem Entschluß, die weitere Entwicklung in dem elektrotechnischen Haus durchzuführen, wozu ab Februar 1937 die Möglichkeit gegeben war.

Die Leistungen des ersten Übermikroskops (1) waren inzwischen nach Vorschlägen und mit teilweiser Unterstützung des Verfassers von Driest und H. O. Müller (14) durch Einführung der Innenaufnahme und von Krause (15) durch weitergehende Beruhigung der Hochspannungsanlage noch verbessert worden. Bald darauf zeigte sich der erste Erfolg des Übermikroskops in der Kolloidforschung. Ende 1937 konnte F. Krause zusammen mit D. Beischer vom Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie die ersten wohlgelungenen Aufnahmen kolloider Teilchen veröffentlichen (16). Der Leiter des letztgenannten Instituts, Prof. P. A. Thiessen, ein Schüler von R. Zsigmondy, hat seit dieser Zeit die Entwicklung und den Einsatz der Übermikroskope auf verschiedenen Wegen nachdrücklich gefördert. Wie zu Beginn der Ultramikroskopie dienten auch jetzt wieder als erste Objekte Goldrubingläser, die für die übermikroskopische Betrachtung zu feinen Häutchen zerblasen wurden. Dabei wurde bei 3000facher elektronenoptischer Vergrößerung ein Auflösungsvermögen von mindestens 50 mμ nachgewiesen. Wenig später gelangen mit dem inzwischen fertiggestellten, von v. Borries und dem Verfasser neu konstruierten ersten Siemens-Übermikroskop Aufnahmen von Kollargol, auf denen bei 16500facher elektronenoptischer Vergrößerung auf Agfa-Normalplatte eine Auflösung von 13 mμ nachgewiesen wurde (17).

Schon die Ultramikroskopie fand eine große Reihe konkreter Vorstellungen über das Wesen und die Eigenschaften kolloider Systeme vor. Dennoch bedeutete ihre Einführung in die Kolloidforschung den Beginn eines ganz neuen Abschnitts, war doch in vorher ungeahnter Weise der innere Mechanismus kolloider Zerteilungen einer eingehenderen Untersuchung zugänglich geworden. In ungleich höherem Maße fand 30 Jahre später die Übermikroskopie ins einzelne gehende Vorstellungen über die Morphologie in dem der Abbildung neu erschlossenen Größenbereich vor. Vielleicht gerade daraus erklärt sich die große Zahl wissenschaftlicher Abhandlungen, die in immer steigendem Maß in den wenigen seit Einführung der Übermikroskopie verstrichenen Jahren erschienen sind. Neben der augenscheinlichen Bestätigung vorhandener Vorstellungen konnten diese Untersuchungen zu einem großen Teil noch strittige Fragen zugunsten der einen oder anderen Auffassung klären, oder haben auch völlig neue Befunde ergeben.

Der Umfang übermikroskopischer Anlagen hat es mit sich gebracht, daß in der ersten Zeit Veröffentlichungen, in denen mit diesen Geräten auf den verschiedenen Arbeitsgebieten erzielte Ergebnisse berichtet werden, vorwiegend von den Entwicklungslaboratorien der Mikroskope selbst und von den mit ihnen enger zusammenarbeitenden wissenschaftlichen und industriellen Instituten vorgelegt wurden. Mit der zunehmenden Auslieferung der magnetischen Siemens-Übermikroskope (Fig. 1, Tafel I A) sind aber in letzter Zeit immer häufiger Beiträge von außerhalb der Entwicklungsstelle stehenden Forschungsstellen erschienen. Das rege Interesse der Kolloidforschung an dem neuen Mikroskop hat sich darin

gezeigt, daß die ersten drei der ab 1939 gelieferten Geräte in wissenschaftlichen und industriellen Forschungsinstituten für Fragestellungen aus der Physik und Chemie der Kolloide eingesetzt worden sind. Heute ist ein Mehrfaches dieser Zahl an Übermikroskopen für solche Forschungen eingesetzt. Auch die zweite Stelle, die heute serienmäßig Übermikroskope, und zwar ebenfalls magnetische, nach dem Fokussierungsprinzip arbeitende Durchstrahlungsmikroskope baut, die Radio Corporation (RCA), hat diese Instrumente bevorzugt für die Kolloidforschung geliefert. Die Anzahl von heute ca. 60 in den USA. eingesetzten Mikroskopen ist in Anbetracht des dortigen späteren Entwicklungsbeginns als sehr hoch zu bezeichnen.

4. Feldarten und Linsenformen der Durchstrahlungsübermikroskope.

Die Abbildung von Kolloiden war eine der ersten überzeugenden Leistungen der neuen Mikroskopie für ein spezielles Anwendungsgebiet. Darüber hinaus spielen aber seither Kolloide, insbesondere von Schwermetallen, eine besondere Rolle für die Entwicklung der Mikroskope. Infolge der bis in das Gebiet von 5...1 mμ reichenden Größen der einzelnen Kolloidteilchen eignen sich die Mikrophotogramme solcher Kolloidauftrocknungen besonders gut zur Prüfung und zum exakten Nachweis des mit einem Mikroskop erreichbaren Auflösungsvermögens. Insbesondere schwere Teilchen (Silber, Gold, Platin) eignen sich wegen ihres größeren Kontrastes gut für den Nachweis einer hohen Auflösung. In ähnlicher Weise verschiebt sich in der Ultramikroskopie die Grenze zwischen den Submikronen und Amikronen mit steigendem Unterschied im Brechungsvermögen nach kleineren Teilchen, so daß auch hier die Schwermetallkolloide bei abnehmender Größe am längsten sichtbar bleiben. Da es sich bei solchen Aufnahmen meistens um einzeln liegende Massenpunkte handelt, stellt diese Konfiguration zugleich die schwerste geometrische Bedingung für den Nachweis einer erreichten Auflösung dar, denn es sind zwei Linien in kleinem Abstand leichter für das Auge aufzulösen als zwei Punkte in gleicher Entfernung. Aus diesen Gründen werden Schwermetallkolloide heute als Testobjekte der Übermikroskopie vielfach verwendet.

Der Wunsch zur Darstellung auch der kleinsten Kolloide (bei kristallinen Kolloiden bis herunter zur Größe einer Elementarzelle) bildet jedoch auch einen hohen und dauernden wissenschaftlichen Anreiz zur Verbesserung der Objektive und des gesamten Mikroskops. Aus dem gleichen Grund ist die Kolloidforschung besonders auf die optisch leistungsfähigsten Übermikroskope, d. h. nach dem heutigen Stand der Geräteentwicklung, auf solche mit magnetischen Linsen angewiesen. Nachdem in dieser Zeitschrift schon vor einiger Zeit das Mikroskop mit elektrostatischen Linsen sowie ein später entwickeltes magnetisches Mikroskop mit außenliegender Erregung der Linsenpolschuhe beschrieben wurde, soll nachstehend auch die Entwicklung des magnetischen Linsenprinzips und der am frühesten entwickelten und bisher leistungsfähigsten magnetischen Linsenform geschildert werden.

Die Entwicklung der magnetischen Polschuhlinse, die heute in allen hochauflösenden magnetischen Elektronenmikroskopen zur Anwendung kommt, nahm ihren Ausgang von Arbeiten zur Verbesserung der vorher vielfach benutzten Konzentrierungsspule des Kathodenstrahloszillographen. Den ersten wichtigen Schritt, die Erkenntnis, daß diese Anordnung einer Linse entspricht, verdanken wir H. Busch (6), der 1926 mathematisch nachwies, „daß im axialsymmetrischen, im übrigen aber beliebig inhomogenen magnetischen und elektrostatischen Feld ein von einem Punkt der Symmetrieachse parallel zu ihr ausgehendes, genügend enges Kathodenstrahlbündel stets wieder in einem Punkte (Brennpunkte) vereinigt wird". Für den Spezialfall der magnetischen Konzentrierungsspule zeigte er 1927, daß das rotationssymmetrische Feld auf die Elektronenbahn wie eine Linse auf Lichtstrahlen wirkt und daß hierfür die bekannte Linsengleichung

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{a} + \frac{1}{b}$$

gilt (f = Brennweite, a = Dingweite, b = Bildweite). Ferner gab er die Brennweite f einer solchen Linse als Funktion der Feldstärke $\mathfrak{H}_{(z)}$ auf der optischen (z)-Achse an zu

$$f = \frac{mv}{e} \cdot \frac{1}{\int_0^\infty \mathfrak{H}^2(z)\,dz}$$

(m = Masse, v = Geschwindigkeit und e = Ladung des Elektrons). Seit 1928 prüfte der Verfasser im Rahmen von durch M. Knoll betreuten Entwicklungsarbeiten am Kathodenstrahloszillographen die Buschschen Beziehungen nach und bestätigte an genaueren Vergrößerungsmessungen die Anschauung von der Elektronenlinse und die Gültigkeit der Linsengleichung (18). Die Brennweite einer eisenlosen Spule wurde aus ihren Abmessungen, ihrer Stromdurchflutung D und der Elektronenspannung U explizit berechnet. Für den

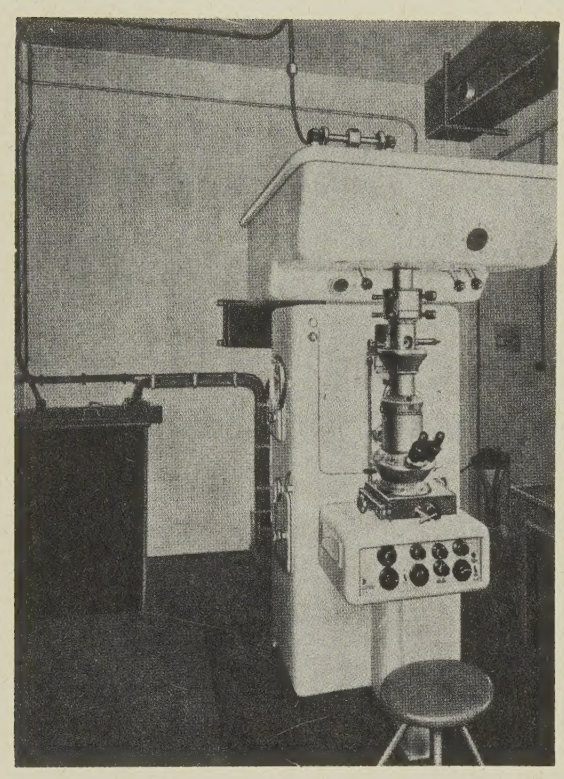


Fig. 1. Siemens-Übermikroskop nach Ruska und v. Borries. Neuere Ausführung des Mikroskops und der Hochspannungsanlage für 100 kV.

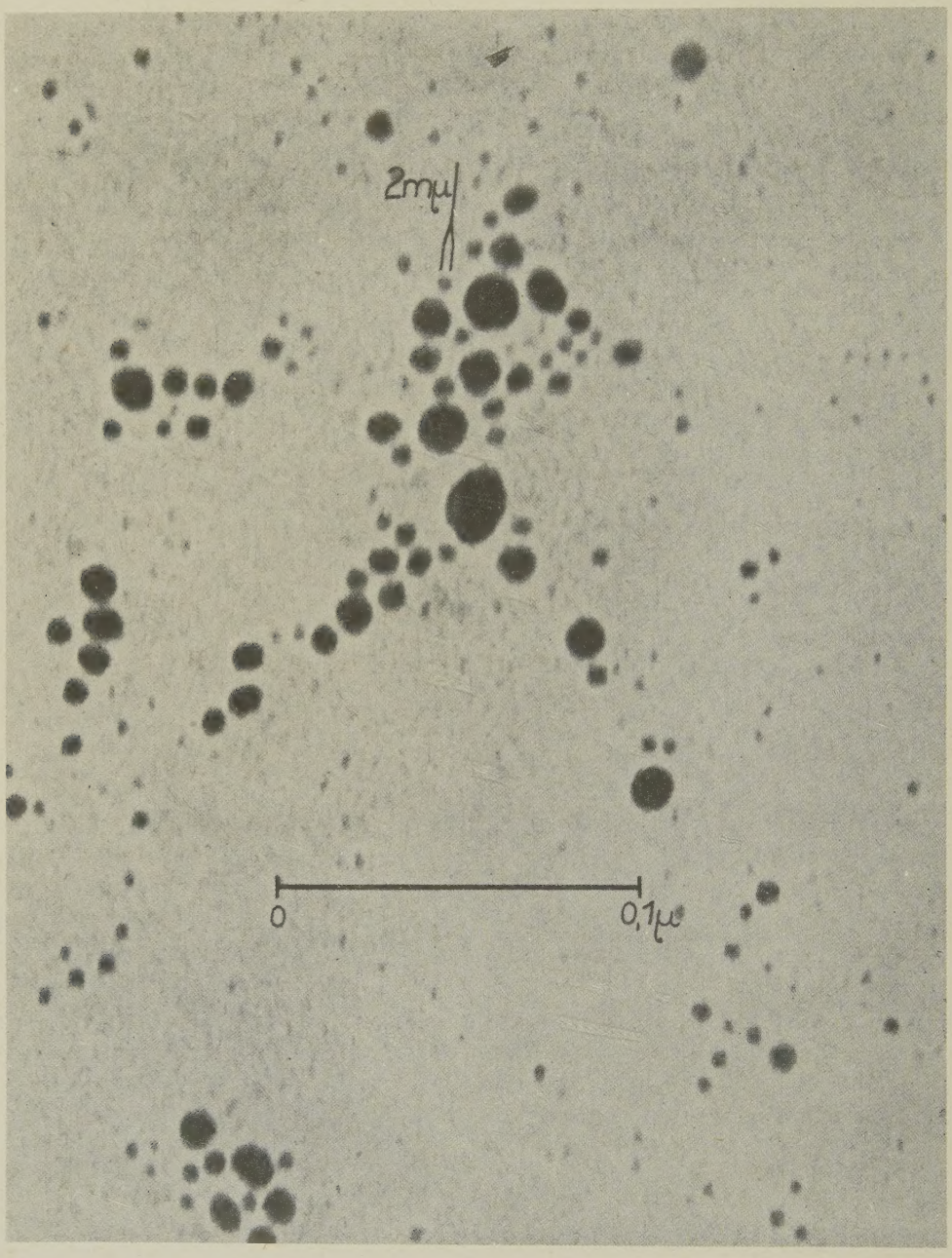


Fig. 3. Aufnahme von kolloidem Silber mit serienmäßigem Siemens-Übermikroskop 5579/43. Elektronenoptischer Abbildungsmaßstab 40000:1. Wiedergabe 500000:1. Elektronengeschwindigkeit 90 kV. Auflösung 2 mμ. Agfa-Normal-Platte.

linearen Kreisleiter vom Durchmesser d erhält man so mit U in kV und D in kA

$$\frac{f}{d} = 48{,}4\,\frac{U}{D^2}\left(1 + \frac{U}{1000}\right).$$

Infolge des Wunsches, eine geforderte Brechkraft mit möglichst geringer Stromdurchflutung der Spule zu erzielen, wurden Überlegungen über die hierfür günstigste Verteilung des Magnetfeldes längs der Achse angestellt. Diese zeigten, daß bei gleichbleibender Durchflutung D mit dem höheren Maximalwert $\mathfrak{H}_0$ der Feldkurve die Brechkraft, das $\int \mathfrak{H}^2(z)\,dz$, zunimmt. Das Feld muß also auf ein möglichst kleines Stück der Achse zusammengedrängt werden, so daß eine möglichst große Maximalfeldstärke entsteht. Dann überwiegen bei der Bildung des Integrals aus den quadrierten $\mathfrak{H}$-Werten die Beiträge der hohen Feldstärken. Es entstand der Gedanke, die erforderliche energische Zusammendrängung des Feldes durch eine Eisenkapselung der Spule zu erzielen, die nur im Innenrohr einen schmalen ringförmigen eisenfreien Spalt besitzt. Messungen an einer neuen, entsprechend ausgeführten Spule bestätigten die vorher angestellten Überlegungen (18), die für die Entwicklung der hochauflösenden magnetischen Mikroskope wesentlich geworden sind (18a).

Bei dem Bestreben, mit Magnetspulen vergrößerte Bilder von elektronendurchstrahlten Objekten herzustellen, ließ das Prinzip der Feldzusammendrängung aber noch einen zweiten Vorteil erwarten. Wenn die Objekte zur Steigerung der Vergrößerung immer näher an das Feld herangebracht werden, rücken sie schließlich in das anklingende Feld hinein. Dann trägt aber der im Sinn der Elektronenbewegung vor dem Objekt liegende Feldanteil nicht mehr zur Brechkraft der Linse bei, so daß die durch den Objektabstand vorgegebene Brechkraft mit immer stärker überhöhter Durchflutung erzeugt werden muß. In folgerichtiger Fortführung des Prinzips der Feldkonzentration wurde gemeinsam mit v. Borries vom Verfasser 1932 eine polschuhartige Ausbildung der Spalträńder der Spulenkapselung vorgeschlagen, um die Feldzusammendrängung im Luftspalt so weit treiben zu können, wie es mit Rücksicht auf die Sättigung im Eisen physikalisch möglich ist (19). Während die im Zuge dieser Entwicklung in der Techn. Hochschule Berlin für Oszillographen und für die ersten elektronenmikroskopischen Abbildungen gebauten eisenlosen und eisengekapselten Spulen gegen die Versuchsapparatur beweglich und in Kardangelenken aufgehängt waren, sollten die neuen Polschuhspulen mit dem Mikroskop eine genau dazu zentrierte feste Baueinheit bilden. Ausführliche Meßreihen des Verfassers an Polschuhspulen, bei

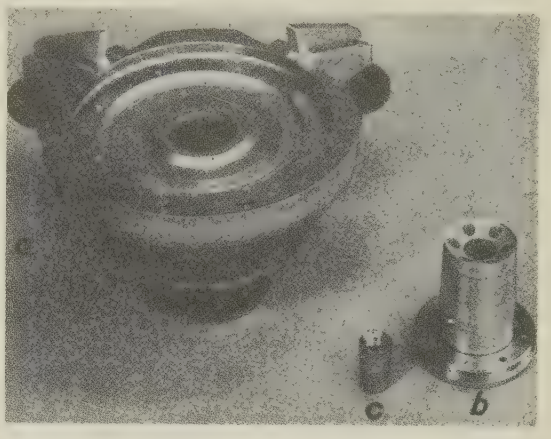


Fig. 2. Objektiv des Siemens-Übermikroskops (zum Strahl konzentrische Polschuhlinse).
a) Spulenkörper, b) Polschuhträger, c) Polschuhsystem,

denen der Polschuhquerschnitt durch austauschbare Polschuhsysteme variiert werden konnte, zeigten, daß sich bei Elektronengeschwindigkeiten von 40...70 kV mit Spulendurchflutungen von 2...4 kA Brennweiten von wenigen Millimetern erreichen lassen (20). Mit zwei derartigen vergrößernden Polschuhlinsen und einer die erforderliche Strahldichte auf dem Objekt erzeugenden besonderen Kondensorlinse wurde 1933 vom Verfasser das Gerät ausgeführt, mit dem in der Folgezeit die ersten übermikroskopischen Aufnahmen gelangen (1). Diese zum Strahl konzentrische und nach außen streufeldfreie Bauweise der Polschuhlinse (Fig.2) ist bisher die optisch leistungsfähigste und elektrisch sowie mechanisch vorteilhafteste Konstruktion geblieben und von fast allen späteren Entwicklungsstellen übernommen worden [1934 von Marton (Belgien), 1936 von Martin (England), 1939 von Prebus und Hillier (Kahada), 1940 von v. Ardenne (Deutschland), von der RCA (Vereinigte Staaten) und von Siegbahn (Schweden) sowie von anderen Stellen]. Fig. 3 (Tafel I B) zeigt eine mit dieser Anordnung im Siemens-Übermikroskop elektronenoptisch im Maßstab 44000 : 1 erhaltene Aufnahme von kolloidem Silber, die zur Wiedergabe auf 500000 : 1 nachvergrößert wurde. An den bezeichneten Stellen finden sich Auflösungen bis herunter zu 2 mμ.

Die magnetische Erregung der beiden sich gegenüberstehenden Polschuhe kann natürlich statt durch eine den Strahl und die Polschuhachse konzentrisch umgebende Wicklung auch durch eine oder mehrere seitlich vom Strahl angeordnete Wicklungen über magnetische Joche erfolgen. Eine solche 1937 von Schröder (21) angegebene Anordnung ist aufteilbar und kann z. B. bei Braunschen Röhren aus Glas (etwa Fernsehempfangs-

röhren) auch an einer Verengerung des Glashalses von beiden Seiten angebracht werden, was bei einer konzentrischen Wicklung unmöglich ist. Auch für Kathodenstrahloszillographen ist diese Anordnung 1937 von Schering angegeben und von Raske (22) ausgeführt worden. Für das Übermikroskop ist eine solche Anordnung erstmals 1940 von Kinder und Pendzich (23) erprobt und als Jochlinse (23a) bezeichnet worden. Dieser Verzicht auf eine zum Strahl konzentrische Anordnung bedingt gegenüber der ersten Bauweise der Polschuhlinse ein äußeres Streufeld und einen ungünstigeren mechanischen Aufbau. Als Vorteil wird dagegen leichter Ausbau der Wicklungen und bessere Kühlung angeführt.

Da drehsymmetrische elektrische Felder ebenfalls auf Elektronen wie Linsen wirken, wurden auch solche elektrostatische Linsen für die Übermikroskope in Betracht gezogen; indessen war bezüglich dieser Linsen von v. Borries und dem Verfasser schon früh darauf aufmerksam gemacht worden, daß, verglichen mit der Magnetlinse, größere Schwierigkeiten bis zur sicheren Beherrschung der zur Abbildung durchstrahlter Objekte notwendigen hohen Linsenspannungen zu überwinden seien (24). Die Fehler magnetischer Linsen hielten wir damals schon für geringer als die der elektrischen Einzellinse, die für hochauflösende Mikroskope in Betracht kam. In einem Referat auf der Physikertagung 1936 habe ich daher ausgeführt, daß für optische Bestleistungen beim Durchstrahlungsverfahren mit schnellen Elektronen nur die magnetische Linse in Frage komme (25). Unsere Ansicht wurde, als einige Jahre später auch ein mit elektrostatischen Linsen arbeitendes Durchstrahlungsübermikroskop entwickelt worden war, von Ramsauer (26) und Brüche (27) anders ausgelegt und im Fachschrifttum als „Aberglauben" hingestellt. Diese der Form und Sache nach immerhin ungewöhnlichen Angriffe wurden bisher trotz unserer Richtigstellungen nicht zurückgezogen. Aus anderen Ausführungen von Brüche (28) kann der Leser leicht den unzutreffenden Eindruck gewinnen, daß die elektrische Linse besser korrigierbar sei und daher geringere Fehler und entsprechend höhere optische Leistungen aufweise als die magnetische Linse. Es sollen ferner nach Ansicht von C. Ramsauer (29) offenbar nur Mikroskope mit elektrostatischen Linsen von Nichtphysikern bedienbar sein.

Solchen Ausführungen sei der technische Sachverhalt gegenübergestellt. Nach nunmehr 4 Jahren weiterer Entwicklung beider Linsenarten in hochauflösenden Durchstrahlungsmikroskopen zeigen die mit beiden Geräten heute erreichten optischen Leistungen (Tabelle II), daß das elektromagnetische Mikroskop dem elektrostatischen sowohl in der Auflösung und bezüglich der im Gerät erreichbaren Vergrößerung als auch durch die Anwendbarkeit durchdringenderer Strahlen je vierfach überlegen ist. Ferner hat sich z. B. das magnetische Übermikroskop von Siemens & Halske (Fig. 1) als so einfach in der Handhabung und so betriebssicher erwiesen, daß es von technischen Assistentinnen bedient und betreut zu werden pflegt. Meine 1936 geäußerte Ansicht von der Überlegenheit der magnetischen Linse besteht demnach auch heute noch zu Recht, da sie eben kein „Aberglaube", sondern physikalisch und technisch begründet war (30).

Tabelle II.

Optische Leistungen hochauflösender Durchstrahlungs-Elektronenmikroskope.

Optische Leistungen \ Mikroskoplinsen	elektromagnetisch	elektrostatisch
Auflösung	2—2,5 mμ	8—10 mμ
Elektronenoptische Vergrößerung	40000 : 1	10000 : 1
Durchdringungsvermögen der Elektronenstrahlen	~ 200000 V	~ 50000 V

5. Weitere Durchbildung der Übermikroskope.

Nach der Einführung des Spalt-Ultramikroskops von Siedentopf und Zsigmondy (2) war man bestrebt, die Grenze der ultramikroskopischen Sichtbarkeit durch die Konstruktion besonders lichtstarker Dunkelfeldkondensoren noch weiter hinauszuschieben. Dabei ging man von der optischen Anordnung der zur Beobachtungsrichtung senkrechten Beleuchtung ab und auf eine konzentrische schräge Beleuchtung über. Von diesen verbesserten, meist auf dem Ignatowskyschen Prinzip beruhenden Ultrakondensoren, bei denen zwei nicht konzentrische Kugelzonen als Konvex- und Konkavspiegel verwendet werden, seien hier in der Reihenfolge der Lichtstärke nur die von Siedentopf (Zeiss) sowie von Ignatowsky und von Jentzsch (Leitz) genannt. Trotz ihrer höheren optischen Leistung sind die Ultrakondensoren einfachere Anordnungen, die in einem normalen Mikroskop verwendbar sind, und daher billiger als das Spalt-Ultramikroskop. Mit der Erhöhung der optischen Leistung mußte bei diesen neueren Konstruktionen allerdings vielfach auf den weiteren Anwendungsbereich des Spalt-Ultramikroskops und auf das bequemere Arbeiten mit diesem Gerät verzichtet werden.

Die Anstrengungen, die nach den ersten Erfolgen des magnetischen Übermikroskops unternommen worden sind, die Basis solcher Geräte durch Einführung anderer Strahlengänge (z. B. Schattenmikroskop) oder Abbildungsoptiken (z. B. elektrische Linsen und Spiegel) oder durch Abbildung mittels anderer Ladungsträger (Ionenmikroskop) zu erweitern, haben bisher nicht zu einer Steigerung der optischen Leistungen des Mikroskops (Auflösungsvermögen, Vergrößerung, Helligkeit, Objektdurchstrahlung) geführt. Man hat indessen einerseits spezielle Mikroskopierbedürfnisse befriedigt (31), andererseits hat man versucht, den Aufwand für den Bau der Geräte zu verringern, betriebssichere bzw. leichter bedienbare Mikroskope zu schaffen und einfachere konstruktive Formen zu finden (32). Wie weit diese Ziele schon erreicht sind, kann erst nach längerer Bewährung dieser Mikroskope unter den Bedingungen der wissenschaftlichen Praxis beurteilt werden. Ob in hochauflösenden Durchstrahlungs-Elektronenmikroskopen sich die Verwendung der optisch weniger leistungsfähigen elektrostatischen Linse durch die Ermöglichung einfacher Bauformen als ein fruchtbarer technischer Weg erweist, wird wesentlich von der erreichbaren Betriebssicherheit dieser Geräte abhängen. Es scheint dem Verfasser diesem bisher kaum diskutierten Sachverhalt gegenüber abwegig, aus der Entwicklung vom magnetischen zum elektrischen Fokussierungs- und Steuerfeld der Braunschen- und der Verstärker-Röhren Analogieschlüsse zugunsten einer Entwicklung zum elektrostatischen Übermikroskop zu ziehen, wie dies E. Brüche (32) mehrfach getan hat. Neuerdings findet sich allerdings auch eine Ausführung von Dr. Br. (33), in der nach einer Revision der in seinem Arbeitskreis früher üblichen Bevorzugung elektrischer Linsen dargelegt wird, daß sich verantwortungsbewußte Fachleute vor abschließenden Urteilen auf Grund solcher Analogien hüteten.

Meinungsverschiedenheiten und Wandlungen der Ansichten über den Wert von neuen Untersuchungsverfahren und Forschungsgeräten, wie wir sie auch in der Übermikroskopie zutage treten sehen, sind gerade dem Kolloidforscher nicht unbekannt. In sachlicher Form vorgetragene divergierende Ansichten haben oft nicht nur zu einer raschen Klärung der strittigen Fragen geführt, sondern auch wesentliche neue Probleme aufgeworfen und gelöst. Aus der systematischen Übersicht (Tabelle I) erkennen wir verschiedene in der Elektronenmikroskopie mögliche Verfahren und Anordnungen:

1. Durchstrahlungs-, Rückstrahlungs- und Emissionsabbildung,
2. Fokussierungs-, Schatten- und Rasterprinzip,
3. magnetische und elektrische Linse,

zu denen noch

4. die Anordnungen der zum Strahl konzentrischen und nichtkonzentrischen Erregung der Magnetlinse

treten. Von all diesen Möglichkeiten ist glücklicherweise je die fruchtbarste Lösung von der ältesten elektronenoptischen Entwicklungsstelle, dem Hochspannungsinstitut der Technischen Hochschule Berlin, zuerst aufgegriffen worden, wodurch das Übermikroskop trotz mancher skeptischen Beurteilung in seiner leistungsfähigsten Form rasch zum Erfolg geführt werden konnte.

Der großen Bedeutung, die neben der älteren Röntgenbeugung in den letzten Jahren die Elektronenbeugung für die Kolloidphysik erlangt hat, konnte dadurch Rechnung getragen werden, daß das Übermikroskop auch für Beugungsuntersuchungen eingerichtet wurde (34). Die Elemente der Elektronenbeugungsröhre, Strahlquelle, Objektträger und Aufnahmekammer sind in guter Durchbildung ohnehin beim Übermikroskop vorhanden, so daß nur dafür zu sorgen war, den Raum für die ungehinderte Ausbreitung des Beugungskegels bis zur photographischen Platte freizumachen. Es können dann von demselben Objekt, das ungestört in seiner Lage verbleibt, sowohl Beugungsaufnahmen als auch Übersichtsbilder des ganzen beugenden Präparats mittels der Endbildkamera erhalten werden. Hierfür wird beim Siemens-Übermikroskop die Aperturblende des Objektivs und das Projektivpolschuhsystem samt den zugehörigen Trägern herausgenommen. Für die Beugungsaufnahme wird der durch die Vergrößerungslinse fließende Strom abgeschaltet. Bei eingeschaltetem Strom entsteht ein etwa 1000fach vergrößertes Übersichtsbild des beugenden Präparats. Eine neuere Ausführung des Projektivs (Fig. 4) gestattet, in noch einfacherer Weise ohne Unterbrechung des Vakuums auf Beugungsaufnahmen überzugehen. Gleichzeitig erlaubt sie, in ebenso bequemer Weise den Abbildungsmaßstab des Endbildes in Stufen zu variieren. Hierzu ist im Innern der Eisenkapselung eine Trommel mit mehreren Polschuhsystemen verschiedenen lichten Durchmessers exzentrisch angeordnet. Die Polschuhsysteme können durch Drehen eines Schliffs von außen wahlweise in den Strahlengang gebracht werden. Ein besonders weites Polschuhsystem läßt bei ausgeschaltetem Spulenstrom den Beugungskegel unbeeinflußt zur photographischen Platte durch und gibt bei eingeschaltetem Strom das Übersichtsbild des Objekts. Durch engere Polschuhsysteme kleinerer Brennweite können verschiedene stärkere Vergrößerungen eingeschaltet werden.

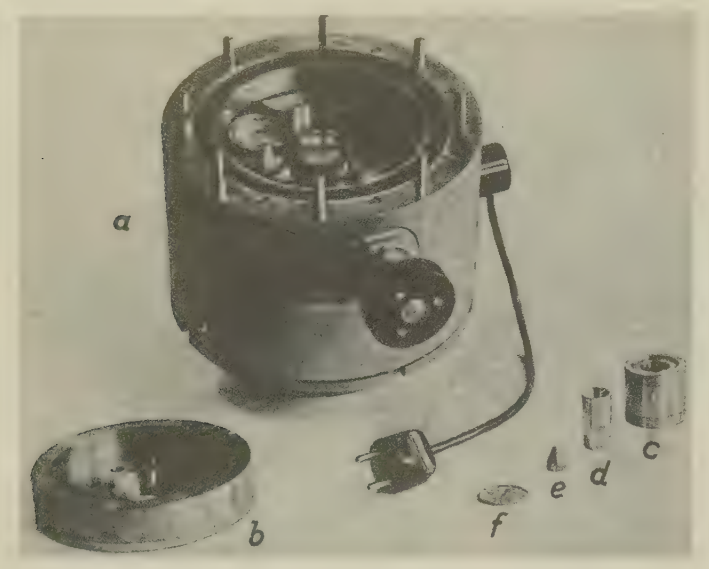


Fig. 4. Revolver-Projektiv für Vergrößerungswechsel u. Beugungsaufnahmen. a) Spulenkörper m. Revolver, durch Entfernung d. Magnetschlußplatte geöffnet, b) Magnetschlußplatte, c) Polschuhträger, d) Polschuhsystem, e) Zwischenbildblende, f) Zwischenbildschirm.

Der Wert solcher ergänzenden Untersuchungen von übermikroskopischen Objekten mittels Elektronenbeugung liegt darin begründet, daß die mikroskopische Auflösung wegen der mit Rücksicht auf die starken Fehler der Elektronenlinsen sehr geringen Strahlapertur noch das 500fache der Wellenlänge der zur Abbildung benutzten Elektronenstrahlen beträgt. Um wenigstens über periodische Objektstrukturen auch dann noch Aussagen zu erhalten, wenn diese wesentlich kleiner sind als die im übermikroskopischen Bild aufgelösten Einzelheiten, hat man in vielen Fällen (35) mit Vorteil von der zusätzlichen Objektuntersuchung durch Aufnahme von Beugungsdiagrammen Gebrauch gemacht. So sind heute die beiden wichtigsten Wege, mittels schneller Elektronen die feinsten Einzelheiten kolloider Systeme zu untersuchen, in denselben Geräten kombiniert.

6. Zusammenstellung der bis Ende 1943 erschienenen übermikroskopischen Arbeiten auf dem Gebiet der Kolloidforschung.

Es würde den Umfang dieses Aufsatzes bei weitem überschreiten, auf die vielfältigen, durch übermikroskopische Untersuchungen von Kolloiden angeschnittenen Fragen im einzelnen einzugehen. Es soll statt dessen die bis Ende 1943 erschienene deutsche[1]) wissenschaftliche Literatur auf diesem Gebiet zusammengestellt werden, um daran interessierten Forschern eine rasche Orientierung über das in den vergangenen 6 Jahren mit Hilfe der Übermikroskopie Erarbeitete zu ermöglichen[2]). Das biologisch-medizinische Schrifttum ist nicht in seinem gesamten Umfang berücksichtigt, obwohl man es hinsichtlich der Dimensionen dem Arbeitsgebiet des Kolloidforschers zuordnen kann. Aufgeführt sind jedoch Ergebnisse der Virusforschung, weil dieses Gebiet lange Zeit bevorzugt von kolloidchemisch eingestellten Forschern gepflegt wurde und noch immer auf methodischem Gebiet eng mit der Kolloidforschung verknüpft ist. Ein größerer Teil der aufgeführten Arbeiten ist in der Kolloid-Zeitschrift erschienen, die im ersten Jahr ihres Bestehens auch eine Zusammenstellung Siedentopfs über die ultramikroskopischen Arbeiten aus den Jahren 1903—1906 gebracht hat. Herr Prof. Wo. Ostwald hat als Herausgeber der Kolloid-Zeitschrift der Veröffentlichung übermikroskopischer Arbeiten in besonderem Maße sein förderndes Interesse entgegengebracht, woran sich die übermikroskopisch arbeitenden Fachgenossen stets in Dankbarkeit erinnern werden.

a) Arbeiten mehr methodischen Inhalts:

1. D. Beischer und F. Krause, Das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel der Kolloidforschung. Naturwiss. **25**, 825 (1937).
2. D. Beischer und F. Krause, Das Elektronenmikroskop in der Kolloidchemie. Angew. Chem. **51**, 331 (1938).
3. D. Beischer, Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Strukturermittlung kolloider Teilchen. 10. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Strukturermittlung kolloider Systeme. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 463 (1943).
4. D. Beischer, Ergebnisse der Elektronenmikroskopie, Kolloidchemisches Taschenbuch, 2. Auflage (1943), 425.
5. B. v. Borries und G. A. Kausche, Übermikroskopische Bestimmung der Form und Größenverteilung von Goldkolloiden. Kolloid-Z. **90**, 132 (1940).
6. B. v. Borries und E. Ruska, Der Einfluß von Elektroneninterferenzen auf die Abbildung von Kristallen im Übermikroskop. Naturwiss. **28**, 366 (1940).
7. H. Mahl, Anwendung des Übermikroskops in der Kolloidchemie und Metallurgie. Jb. AEG.-Forschg **7**, 67 (1940), Sonderheft Übermikroskop.
8. G. Riedel und H. Ruska, Übermikroskopische Bestimmung der Teilchenzahl eines Sols über dessen ärodispersen Zustand. Kolloid-Z. **96**, 86 (1941).

[1]) Die Aufstellung enthält nicht die amerikanische und englische Literatur, die in den letzten Jahren ebenfalls rasch angewachsen ist.

[2]) Für Hinweise auf fehlende Arbeiten ist der Verfasser den Fachkollegen dankbar.

9. H. Ruska, Übermikroskopische Untersuchungstechnik. Naturwiss. **27**, 287 (1939).
10. E. Ruska, Zur Entstehung der Säume um übermikroskopisch abgebildete Partikel und über ihre Veränderung mit der optischen Einstellung. Kolloid-Z. **105**, 43 (1943).
11. F. Schmieder, Beispiele für die Anwendung des Übermikroskops auf chemisch-technische Fragen. Buch „Das Übermikroskop als Forschungsmittel" (Berlin 1941), 67.

b) Kolloide aus verschiedenen chemisch-technischen Gebieten:

12. M. v. Ardenne, Analyse des Feinbaus stark und sehr stark belichteter Bromsilberkörner mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Z. angew. Photogr. II, 1940, 14.
13. M. v. Ardenne, Abbildung feinster Einzelteilchen, insbesondere von Molekülen, mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Z. physik. Chem., Abt. A **187**, 1 (1940).
14. M. v. Ardenne und D. Beischer, Untersuchung des Feinbaues hochmolekularer Stoffe mit dem Universal-Elektronenmikroskop. I. Mitteilung: Der Aufbau von β-Polyoxymethylenkristallen. Z. physik. Chem., Abt. B **45**, 465 (1940).
15. M. v. Ardenne und D. Beischer, Untersuchung des Feinbaues hochmolekularer Stoffe mit dem Universal-Elektronenmikroskop. 2. Mitteilung: Zur Morphologie von Kautschuk und Buna. Kautschuk **16**, 55 (1940).
16. M. v. Ardenne und H. H. Weber, Elektronenmikroskopische Untersuchung des Muskeleiweißkörpers „Myosin". Kolloid-Z. **97**, 322 (1941).
17. W. Feitknecht, R. Signer und A. Berger, Zur Kenntnis der Sole mit blättchenförmigen Teilchen. Über kolloides Nickelhydroxyd. Kolloid-Z. **101**, 12 (1942).
18. J. Gundermann und H. Külz, Elektronenmikroskopische Beobachtungen an Zinkschwarz. Kolloid-Z. **98**, 287 (1942).
19. E. Husemann und H. Ruska, Versuche zur Sichtbarmachung von Glykogenmolekülen. J. prakt. Chem. **156**, 1 (1940).
20. E. Husemann und H. Ruska, Die Sichtbarmachung von Molekülen des p-Jodbenzoylglykogens. Naturwiss. **28**, 534 (1940).
21. H. W. Koch, Teilchengröße und Teilchengestalt in Goldsolen. Z. Elektrochem. **47**, 717 (1941).
22. Th. Marx und G. Wehner, Übermikroskopische Abbildung der Lamellenstruktur von Magnesiumhydroxyd. Kolloid-Z. **105**, 226 (1943).
23. R. Müller, Der kolloide Schwefel in der Dermatologie. Jb. Heyden **1940**, 143.
24. F. Schmieder, Übermikroskopische Untersuchung des Zusammenhangs zwischen Deckkraft und Kristallgröße bei Pigmenten. Kolloid-Z. **95**, 29 (1941).
25. P. A. Thiessen, Zusammenhänge von Gestalt und Eigenschaften kolloider Gemenge. Kolloid-Z. **101**, 241 (1942).
26. P. A. Thiessen, Wechselseitige Adsorption von Kolloiden. Z. Elektrochem. **48**, 675 (1942).
27. P. A. Thiessen, Ursachen des Dichroismus kolloider Metalle. Z. anorg. u. allg. Chem. **250**, 352 (1943).
28. O. Eisenhut und E. Kuhn, Lichtmikroskopische und übermikroskopische Untersuchungen an natürlichen und künstlichen Zellulosefasern. Die Chemie (Angew. Chem., Neue Folge) **55**, 198 (1942).

c) Künstliche und natürliche Fasern:

29. E. Elöd, Die Struktur der Wollfaser. Kolloid-Z. **96**, 284 (1941).
30. E. Elöd, H. Nowotny und H. Zahn, Beiträge zur Struktur und Chemie der Wollfaser. Kolloid-Z. **100**, 283 (1942).
31. E. Franz, L. Wallner und E. Schiebold, Beitrag zur Deutung übermikroskopischer Aufnahmen von Faserpräparaten. Kolloid-Z. **97**, 36 (1941).
32. E. Franz, E. Schiebold und L. Wallner, Übermikroskopische Beiträge zur Morphologie der Zellulose. Forschungsberichte des Zellwolle- und Kunstseide-Rings G. m. b. H. **1943**, H. 3, 114.
33. E. Franz, E. Schiebold und C. Weygand, Über den morphologischen Aufbau der Bakterienzellulose. Naturwiss. **31**, 350 (1943).
34. E. Franz und E. Schiebold, Beiträge zur Struktur der Bakterienzellulose. J. makromol. Chem. 3. Reihe, **1**, 4 (1943).
35. F. Günther, Ein Beitrag zum Studium des Einflusses der Präparationsmethode auf das Übermikroskopbild bei einigen hochpolymeren organischen Stoffen. Forschungsberichte des Zellwolle- und Kunstseide-Rings G. m. b. H. **1943**, H. 3, 9.
36. A. Hamann, Das Verhalten von Zellulosefasern im Elektronenmikroskop. Kolloid-Z. **100**, 248 (1942).
37. K. Heß, E. Steurer und H. Fromm, Über den Einfluß des Mahlvorganges auf die Eigenschaften von Hochpolymeren (Zellulose und Polystyrol) und über das Wesen seiner Wirkung. I. Teil und II. Teil. Kolloid-Z. **98**, 148, 290 (1942).
38. K. Heß, H. Kießig und J. Gundermann, Röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung der Vorgänge beim Vermahlen von Zellulose. Z. physik. Chem., Abt. B **49**, 64 (1941).
39. K. Heß, Vorgänge bei der Schwingmahlung von organischen Hochpolymeren. Z. Ver. Dtsch. Ing., Beih. Verfahrenstechn. Folge **1943**, Nr. 3, 61.
40. E. Husemann und A. Carnap, Übermikroskopische Untersuchungen an hydrolytisch abgebauten Fasern. 314. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. J. makromol. Chem. 3. Reihe, **1**, 16 (1943).
41. E. Husemann, Übermikroskopische Untersuchungen an gemahlenen Zellulosefasern. 315. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. J. makromol. Chem. 3. Reihe, **1** (1943), im Druck.
42. H. Jentgen, Können wir das Zellulosemolekül sehen? Kunstseide u. Zellwolle **23**, 76 (1941).
43. J. Kühn, Übermikroskopische Untersuchungen an Asbeststaub und Asbestlungen. Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **10**, 485 (1941).
44. W. Kuhn, Übermikroskopische Untersuchungen an natürlichen und künstlichen Zellulosefasern. Melliands Textilber. **22**, 249 (1941).
45. H. Mahl, Elektronenstrahlschäden bei übermikroskopischen Untersuchungen an Zellulosefasern. Kolloid-Z. **96**, 7 (1941).
46. H. Reumuth, Der mikroskopische Feinbau der Wolle. Beiträge zur Morphologie, Histologie und Anatomie. Klepzigs Textilzeitschrift **45**, 149 (1942).

47. H. Ruska und C. Wolpers, Zur Struktur des Liquorfibrins. Klin. Wschr. **19**, 695 (1940).
48. H. Ruska, Über Strukturen von Zellulosefasern. Kolloid-Z. **92**, 276 (1940).
49. H. Ruska und M. Kretschmer, Übermikroskopische Untersuchungen über den Abbau von Zellulosefasern. Kolloid-Z. **83**, 163 (1940).
50. H. Ruska, Übermikroskopische Untersuchungen an Asbeststaub und Asbestlungen (Nachtrag zur Arbeit von J. Kühn). Arch. Gewerbepath. Gewerbehyg. **11**, 575 (1943).
51. M. Staudinger, Mikroskopische und elektronenmikroskopische Untersuchungen an makromolekularen Stoffen. 316. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. Chemiker-Ztg. **67**, 316 (1943).
52. M. Staudinger, Über Polyester. J. makromol. Chem. (im Druck).
53. L. Wallner, Die Möglichkeiten übermikroskopischer Strukturaufklärung an Fasern, I., II. und III. Melliands Textilber. **23**, 158, 211 (1942).
54. W. Wergin, Welche Aussagen gestattet die Elektronenmikroskopie über den Aufbau der Zellulosefasern? Kolloid-Z. **98**, 131 (1942).
55. C. Wolpers, Kollagenquerstreifung und Grundsubstanz. Klin. Wschr. **22**, 624 (1943).
56. H. Zahn, Versuche zur Übermikroskopie der Wolle. Melliands Textilber. **21**, 505 (1940).
57. H. Zahn, Übermikroskopische Aufnahmen von isolierten Spindelzellen der Schafwolle. Melliands Textilber. **22**, 305 (1941).
58. H. Zahn, Übermikroskopische Aufnahmen von isolierten Spindelzellen der Schafwolle. II. Melliands Textilber. **23**, 157 (1942).
59. H. Zahn, Übermikroskopische Aufnahmen von isolierten Schuppenzellen der Schafwolle. Melliands Textilber. **24**, 154 (1943).

d) Katalysatoren und Adsorbentien:

60. M. v. Ardenne und D. Beischer, Untersuchungen von Katalysatoren mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Angew. Chem. **53**, 103 (1940).
61. G. A. Kausche und H. Ruska, Die Sichtbarmachung der Adsorption von Metallkolloiden an Eiweißkörper. I. Die Reaktion kolloides Gold—Tabakmosaikvirus. Kolloid-Z. **89**, 21 (1939).
62. Th. Schoon und E. Beger, Einfluß von Trägerstruktur und Herstellungsverfahren auf Pt-Katalysatoren. Z. physik. Chem., Abt. A **189**, 171 (1941).
63. Th. Schoon und H. Klette, Der Aufbau typischer Adsorbentien. Naturwiss. **29**, 652 (1941).

e) Staube und Rauche:

64. M. v. Ardenne und D. Beischer, Untersuchung von Metalloxyd-Rauchen mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940).
65. H. Arnold und E. Gölz, Zinkoxyduntersuchungen I. Kautschuk **18**, 39 (1942).
66. D. Beischer, Bestimmung der Kristallitgröße in Metall- und Metalloxydrauchen aus Röntgen- und Elektronenbeugungsdiagrammen und aus Elektronenmikroskopbildern. Z. Elektrochem. **44**, 375 (1938).
67. H. Frieß und H. O. Müller, Staube und Rauche im Übermikroskop. Gasmaske **11**, 1 (1939).
68. F. Linke, Kondensationskerne im Elektronenmikroskop sichtbar gemacht. Naturwiss. **31**, 230 (1943).
69. R. Meldau, Feinstäube im sublichtmikroskopischen Gebiet. Gestaltanalyse und Verlauf der trockenen Aufbereitung. Verfahrenstechnik (Beiheft zur VDI-Zeitschrift) **4**, 103 (1940).
70. R. Meldau und M. Teichmüller, Zur Morphologie feinster Bleioxydsublimate. 1. Mitteilung. Z. Elektrochem. **47**, 95 (1941).
71. R. Meldau und M. Teichmüller, Zur Morphologie feinster Bleioxydsublimate. 2. Mitteilung. Z. Elektrochem. **47**, 191 (1941).
72. R. Meldau und M. Teichmüller, Zur Morphologie feinster Bleioxydsublimate. 3. Mitteilung. Z. Elektrochem. **47**, 630 (1941).
73. R. Meldau und M. Teichmüller, Zur Morphologie feinster Bleioxydsublimate. 4. (und letze) Mitteilung. Z. Elektrochem. **47**, 634 (1941).
74. R. Meldau, Zur Kenntnis des Luftplanktons. Staub, Veröffentlichungen der Staubbekämpfungsstelle **14**, 317 (1940).
75. R. Meldau, Aufgaben des Übermikroskops in der Staubforschung. Buch „Das Übermikroskop als Forschungsmittel" (Berlin 1941), 78.

f) Kohlen und Ruße:

76. M. v. Ardenne und U. Hofmann, Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen über die Struktur von Rußen. Z. physik. Chem., Abt. B **50**, 1 (1941).
77. H. Heering, I. v. Gizycki und A. Kirseck, Ruß-Untersuchungen mit dem Übermikroskop. Kautschuk **17**, 55 (1941).
78. U. Hofmann, A. Ragoß und F. Sinkel, Die Struktur der Kolloide des feinkristallinen Kohlenstoffes. Kolloid-Z. **96**, 231 (1941).
79. R. Meldau und M. Teichmüller, Übermikroskopische Beobachtungen an schwinggemahlenen Kohlenstäuben verschiedenen Inkohlungsgrades. Öl u. Kohle **37**, 751 (1941).
80. A. Ragoss, U. Hofmann und R. Holst, Die Graphitierung von Thermax-Ruß. Kolloid-Z. **105**, 118 (1943).
81. Th. Schoon und H. W. Koch, Untersuchungen über Kautschukfüllstoffe. I. Teilchengröße und Trachtausbildung von Rußen und deren Einfluß auf die Eigenschaften der Kautschukmischung nach Aufnahmen mit dem Übermikroskop. Kautschuk **1941**, H. 1.

g) Keramische Stoffe:

82. M. v. Ardenne, K. Endell und U. Hofmann, Untersuchungen feinster Fraktionen von Bentoniten und Tonböden mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Ber. Dtsch. keram. Ges. **21**, 209 (1940).
83. M. v. Ardenne und K. Endell, Das Schmelzen der Klinkermineralien C_3A und C_4AF sowie der Fraktion $< 3\,\mu$ einiger Portlandzementkliniker im Erhitzungs-Übermikroskop. Zement **1942**, 313.
84. M. v. Ardenne und K. Endell, Das Sintern von Tonmineralien und von Schlämmstoffen natürlicher Formsande im Erhitzungs-Übermikroskop. Gießerei vereinigt mit Gießerei-Ztg. **1943**, H. 1, 6.
85. M. v. Ardenne, K. Endell und H. Lehmann, Das Sintern keramischer Rohstoffe im Erhitzungs:Übermikroskop. Ber. Dtsch. keram. Ges. **24**, 73 (1943).

86. K. Endell und M. v. Ardenne, Veranschaulichung des Sinterns und Schmelzens von Glasgemengen, Soda und Sodaschlacken im Erhitzungs-Übermikroskop. Glastechn. Ber. **21**, 121 (1943).
87. K. Endell und M. v. Ardenne, Veranschaulichung des Sinterns und Schmelzens von keramischen Rohstoffen, Glasgemengen, Schlacken und Kohlenaschen im Erhitzungs-Übermikroskop. Kolloid-Z. **104**, 223 (1943).
88. K. Endell, A. Zinzen und M. v. Ardenne, Über das Sintern und Schmelzen von Kohlenaschen im Erhitzungs-Übermikroskop sowie die Bedeutung der Schlackenviskosität für die Schmelzkammerfeuerung. Feuerungstechn. **31**, 73 (1943).
89. W. Eitel, H. O. Müller und O. E. Radczewski, Übermikroskopische Untersuchungen an Tonmineralien. Ber. Dtsch. keram. Ges. **20**, 165 (1939).
90. W. Eitel und O. E. Radczewski, Zur Kennzeichnung des Tonminerals Montmorillonit im übermikroskopischen Bilde. Naturwiss. **28**, 397 (1940).
91. W. Eitel und C. Schusterius, Die Auswertung übermikroskopischer Bilder zur Bestimmung der Kornverteilung von Tonen. Naturwiss. **28**, 300 (1940).
92. W. Eitel und C. Schusterius, Die Bestimmung wirksamer Oberflächen von Tonteilchen mit dem Übermikroskop. Chem. d. Erde **13**, 322 (1940).
93. W. Eitel, Das Übermikroskop als Instrument für quantitative Messungen in der Silikatforschung. Buch „Das Übermikroskop als Forschungsmittel" (Berlin 1941), 48.

W. Eitel, Elektronenmikroskopie und -beugung silikatischer Metaphasen.
94. W. Eitel und O. E. Radczewski, Zur Kenntnis des Metahallaysits. 1. Mitteilung.
95. W. Eitel und H. Kedesdy, Die Metaphase des Brucits. 2. Mitteilung.
96. W. Eitel und H. Kedesdy, Die Metaphase der Entwässerung des Talks. 3. Mitteilung.
97. W. Eitel und H. Kedesdy, Der Metakaolin. 4. Mitteilung. Abh. preuß. Akad. Wiss., math.-naturwiss. Kl. **1943**, Nr. 5.
98. A. Jacob und H. Loofmann, Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop an einheitlich zusammengesetzten Bodenmineralien $< 2\ \mu$. Bodenkunde u. Pflanzenernährg. **66/67**, 666 (1940).
99. V. Middel und R. Reichmann (unter Mitarbeit von G. A. Kausche), Übermikroskopische Untersuchung der Struktur von Bentoniten. Wiss. Veröff. a. d. Siemens-Werken, Werkstoff-Sonderheft **1940**, 334.
100. H. O'Daniel und O. E. Radczewski, Elektronenmikroskopie und -beugung hochdisperser Mineralien an demselben Präparat. Naturwiss. **28**, 628 (1940).
101. O. E. Radczewski und H. Richter, Elektronenmikroskopische Untersuchung von Kieselsäuresolen. Kolloid-Z. **96**, 1 (1941).
102. O. E. Radczewski, H. O. Müller und W. Eitel, Übermikroskopische Untersuchung der Erstausscheidung von Kalziumkarbonat aus wässeriger Lösung. Zbl. Mineral., Geol., Paläont., Abt. A **1940**, 8.
103. O. E. Radczewski, H. O. Müller und W. Eitel, Zur Hydratation des Trikalziumsilikats. Naturwiss. **27**, 807 (1939).
104. O. E. Radczewski, H. O. Müller und W. Eitel, Übermikroskopische Untersuchung der Hydratation des Kalkes. Zement **28**, 693 (1939).
105. O. E. Radczewski, H. O. Müller und W. Eitel, Zur Hydratation des Trikalziumaluminats Naturwiss. **27**, 837 (1939).

h) Metall- und Metalloxydfilme:
106. M. v. Ardenne, Über eine elektronenmikroskopische Untersuchung der Struktur reflexmindernder Schichten und über die Bemessung solcher Schichten. Z. angew. Photogr. **3**, 13 (1941).
107. H. Fischer und F. Kurz, Übermikroskopisches Bild anodischer Oxydfilme auf Aluminium und ihr Wachstum. Korros. u. Metallschutz **18**, 42 (1942).
108. G. Haß und H. Kehler, Über eine temperaturbeständige und haltbare Trägerschicht für Elektroneninterferenzaufnahmen und übermikroskopische Untersuchungen. Kolloid-Z. **95**, 26 (1941).
109. G. Haß und H. Kehler, Untersuchungen an elektrolytisch erzeugten und getemperten Aluminiumoxydschichten mittels Elektroneninterferenzen und im Übermikroskop. Kolloid-Z. **97**, 27 (1941).
110. G. Haß, Untersuchungen über den Aufbau aufgedampfter Metallschichten mittels Übermikroskop und Elektroneninterferenzen. Kolloid-Z. **100**, 230 (1942).
111. H. Mahl, Übermikroskopische Untersucnungen an oxydischen Oberflächenfilmen. Korros. u. Metallschutz **17**, 1 (1941).
112. H. Mahl, Über thermisch erzeugte Oxydfilme bei Aluminium. Kolloid-Z. **100**, 219 (1942).

i) Viren:
113. M. v. Ardenne und G. Pyl, Versuche zur Abbildung des Maul- und Klauenseuche-Virus mit dem Universal-Elektronenmikroskop. Naturwiss. **28**, 531 (1940).
114. M. v. Ardenne, H. Friedrich-Freksa und G. Schramm, Elektronenmikroskopische Untersuchung der Präzipitinreaktion von Tabakmosaikvirus mit Kaninchenantiserum. Arch. ges. Virusforschg **2**, 80 (1941).
115. G. Schramm und H. Friedrich-Freksa, Die Präzipitinreaktion des Tabakmosaikvirus mit Kaninchen- und Schweineantiserum. Physiol. Chem. **270**, 233 (1941).
116. S. Gard, Übermikroskopische Beobachtungen an gereinigten Poliomyelitis-Viruspräparaten. II. Ein Beitrag zur Frage der Epidemiologie der Kinderlähmung. Klin. Wschr. **22**, 315 (1943).
117. S. Gard, Übermikroskopische Beobachtungen an gereinigten Poliomyelitis-Viruspräparaten. III. Ein Vergleich mit den physikalisch-chemischen Versuchsergebnissen. Arch. ges. Virusforschg **3**, 1 (1943).
118. S. Gard, Vergleichende physikalisch-chemische und übermikroskopische Studien an gereinigten Poliomyelitis-Viruspräparaten. Ark. Kem. Mineral. Geol. **17B**, 1 (1943).
119. G. A. Kausche, E. Pfankuch und H. Ruska, Die Sichtbarmachung von pflanzlichem Virus im Übermikroskop. Naturwiss. **27**, 292 (1939).
120. G. A. Kausche und H. Ruska, Die Struktur der „kristallinen Aggregate" des Tabakmosaik-Virusproteins. Biochem. Z. **303**, 221 (1939).

121. G. A. Kausche, Untersuchungen zum Problem der biologischen Charakterisierung phytopathogener Virusproteine. Arch. ges. Virusforschg **1**, 362 (1940).
122. G. A. Kausche, Über den Mechanismus der Goldsolreaktion beim Protein des Tabakmosaik- und Kartoffel-X-Virus. Biol. Zbl. **60**, 179 (1940).
123. G. A. Kausche und H. Ruska, Über den Nachweis von Molekülen des Tabakmosaikvirus in den Chloroplasten viruskranker Pflanzen. Naturwiss. **28**, 303 (1940).
124. G. A. Kausche, E. Pfankuch und H. Ruska, Beobachtungen über Schall- und Ultraschalleinwirkungen am Protein des Tabakmosaikvirus. Naturwiss. **29**, 573 (1941).
125. U. Kottmann, Morphologische Befunde aus taches vierges von Colikulturen. Arch. ges. Virusforschg **2**, 388 (1942).
126. H. Ruska, Über ein neues, bei der bakteriophagen Lyse auftretendes Formelement. Naturwiss. **29**, 367 (1941).
127. H. Ruska, Morphologische Befunde bei der bakteriophagen Lyse. Arch. ges. Virusforschg **2**, 345 (1942).
128. H. Ruska, Ergebnisse der Bakteriophagenforschung und ihre Deutung nach morphologischen Befunden. Erg. Hyg., Bakt., Immunitätsforschg u. exper. Ther. **25**, 437 (1943).
129. H. Ruska, Versuch einer Ordnung der Virusarten. Arch. ges. Virusforschg **2**, 480 (1943).
130. H. Ruska und G. A. Kausche, Über Form, Größenverteilung und Struktur einiger Virus-Elementarkörper. Zbl. Bakteriol., Parasitenkunde Infektionskrankh. **150**, 311 (1943).
131. H. Ruska, Über das Virus der Varizellen und des Zoster. Klin. Wschr. **22**, 703 (1943).
132. G. Schramm, Über die Spaltung des Tabakmosaikvirus in niedermolekulare Proteine und die Rückbildung hochmolekularen Proteins aus den Spaltstücken. Naturwiss. **31**, 94 (1943).
133. A. Tiselius und S. Gard, Übermikroskopische Beobachtungen an Poliomyelitis-Viruspräparaten. Naturwiss. **30**, 728 (1942).
134. H. Trurnit und H. Friedrich-Freksa, Die elektronenmikroskopische Untersuchung des „Tomatenmosaikvirus Dahlem 1940". Biol. Zbl. **60**, 546 (1940).

Schrifttum.

1. E. Ruska, Über Fortschritte im Bau und in der Leistung des magnetischen Elektronenmikroskops. Z. Physik **87**, 580 (1934).
2. H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Über Sichtbarmachung und Größenbestimmung ultramikroskopischer Teilchen, mit besonderer Anwendung auf Goldrubingläser. Ann. Physik **10**, 1 (1903).
3. W. Friedrich, P. Knipping und M. v. Laue, S.-B. bayer. Akad. Wiss., Physik. Kl. **1912**, 303 u. 363.
4. C. Davisson und L. H. Germer, The scattering of electrons by a single crystal of Nickel. Nature (Lond.) **119**, 538 (1927). — Diffraction of electrons by a crystal of Nickel. Physic. Rev. **30**, 705 (1927).
5. L. de Broglie, Thèses (Paris 1924). — Ann. de Physique **3**, 22 (1925).
6. H. Busch, Berechnung der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde. Ann. Physik IV. Folge, **81**, 974 (1926). — Über die Wirkungsweise der Konzentrierungsspule bei der Braunschen Röhre. Arch. Elektrotechnik **18**, 583 (1927).
7. M. Knoll und E. Ruska, Beitrag zur geometrischen Elektronenoptik I und II. Ann. Physik V. Folge, **12**, 607 (1932). — Das Elektronenmikroskop. Z. Physik **78**, 318 (1932).
8. E. Brüche, Elektronenmikroskop. Naturwiss. **20**, 49 (1932).
E. Brüche und H. Johannson, Elektronenoptik und Elektronenmikroskop. Naturwiss. **20**, 353 (1932).
9. T. Svedberg und H. Rinde, The ultracentrifuge, a new instrument for the determination of size and distribution of size of particle in amicroscopic colloids. J. Amer. chem. Soc. **46**, 2677 (1924).
T. Svedberg und A. Lysholm, An ultracentrifuge of oil turbine type for the determination of molecular weights. Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsaliensis **1927**, 1.
10. H. Stintzing, Verfahren und Einrichtung zum automatischen Nachweis, Messung und Zählung von Einzelteilchen beliebiger Art, Form und Größe. DRP. 485155, angem. 13. 5. 1927, ausg. 28. 12. 1929.
11. W. Henneberg, Elektronenmikroskop, Übermikroskop und Metallforschung. Stahl u. Eisen **61**, 769 (1941).
„Der erste Vorschlag, mit Elektronenstrahlen ein Bild submikroskopischer Gegenstände zu erhalten, stammt von H. Stintzing."
E. Brüche, Vom Mikroskop zum Übermikroskop. Schweiz. Arch. **7**, 46 (1941).
„Den Gedanken, die Elektronenstrahlung in den Dienst der Mikroskopie zu stellen, d. h. ein Übermikroskop zu bauen, findet man nach Wissen des Verfassers zuerst in einer Patentschrift von Stintzing. Der Autor erwägt in dieser Schrift die Benutzung der kurzwelligen Röntgenstrahlung, deren Verwendung schon früher, z. B. durch von Laue, diskutiert worden war, und die Benutzung von Korpuskeln, insbesondere Elektronenstrahlung."
12. E. Ruska, Das Elektronenmikroskop als Übermikroskop. Forschgn u. Fortschr. **10**, 8 (1934).
„Derartige Untersuchungen interessieren uns natürlich im Gegensatz zu den vorstehend erwähnten Kathodenuntersuchungen bei allen Arten von Objekten wie beispielsweise Metallfolien, feinsten Fasern und organischen Objekten aus dem Interessengebiet des Mediziners und Biologen. ...
Bei der großen grundsätzlichen Bedeutung des Elektronenmikroskops für die Übermikroskopie wäre sehr zu wünschen, daß sich neben dem Physiker heute auch schon der Mediziner und Biologe an den noch notwendigen Entwicklungsarbeiten beteiligen würden."
B. v. Borries, Das Elektronenmikroskop. Vortrag vom 12. 12. 1934 im Haus der Technik, Essen. Veröffentl. im Selbstverlag Haus der Technik Essen **1935**, H. 1, 18.
„Weitere Anwendungsgebiete des Übermikroskops ergeben sich in der Industrie der Steine und Erden und der Keramik, sowie auch in der Textilindustrie, wenn es gilt, feinste Strukturen zu untersuchen. Die Sichtbarmachung von Kolloiden ist zu erhoffen.
Sehr wichtige Anwendungen aber wird das Elektronenmikroskop in der Biologie und der Medizin zu erwarten haben. Hier ist beispiels-

weise die Auffindung ultravisibler Vira zu nennen.] Auch die Pathologie dürfte Interesse an der Sichtbarmachung feinster Strukturen haben. Hier wird es sehr wesentlich auf die Schaffung geeigneter Präparationsmethoden ankommen. Eine Zusammenarbeit zwischen Mediziner und Physiker verspricht die besten Erfolge.

Die Lichtmikroskopie hat entscheidende Verbesserungen nicht mehr zu erwarten; drei Generationen von Optikern haben es zu dem vollkommenen Instrument entwickelt, das wir heute besitzen. Man hat keinen Aufwand gescheut, seine Möglichkeiten auszuschöpfen ...

Das Elektronenmikroskop dagegen hat in dreijähriger rascher Entwicklung das Lichtmikroskop bereits heute im Auflösungsvermögen überholt. Wenn es auch das Lichtmikroskop niemals verdrängen oder überflüssig machen wird, so wird es sich doch daneben stellen und hoffentlich unsere Erkenntnis um Größenordnungen in das Gebiet des Kleinsten hinein erweitern, wenn es gelingt, Interesse und Beteiligung an dieser Arbeit zu erwecken."

13. E. Brüche und O. Scherzer, Geometrische Elektronenoptik (Berlin 1934), 272/273.

S. 272: „Bei Durchstrahlungsuntersuchungen fällt zwar diese Schwierigkeit [Unebenheiten des Objekts bei Oberflächenuntersuchungen] fort, doch wird es fast ebenso schwierig sein, Untersuchungsobjekte von geeigneter Feinheit zu finden. Außerdem sind hier Störungen infolge der chromatischen Fehler der Abbildungslinsen zu befürchten."

S. 273: „Wir sind also bei durchstrahlten Objekten über eine Zehnerpotenz weiter in der Auflösung als bei selbstemittierenden. Diesen Vorteil vermag man indessen vorläufig noch nicht recht auszunutzen, da es an Objekten mangelt, für die man diese hohe Vergrößerung nützlich verwenden könnte."

14. E. Driest und H. O. Müller, Elektronenmikroskopische Aufnahmen (Elektronenmikrogramme) von Chitinobjekten. Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **52**, 53 (1935).

15. F. Krause, Elektronenoptische Aufnahmen von Diatomeen mit dem magnetischen Elektronenmikroskop. Z. Physik **102**, 417 (1936). — Neuere Untersuchungen mit dem magnetischen Elektronenmikroskop, aus Busch/Brüche, „Beiträge zur Elektronenoptik" (Leipzig 1937), 55. — Das magnetische Elektronenmikroskop und seine Anwendung in der Biologie. Naturwiss. **25**, 817 (1937).

16. D. Beischer und F. Krause, Das Elektronenmikroskop als Hilfsmittel der Kolloidforschung. Naturwiss. **25**, 825 (1937).

17. B. v. Borries und E. Ruska, Vorläufige Mitteilung über Fortschritte im Bau und in der Leistung des Übermikroskopes. Wiss. Veröff. Siemens-Werke **17**, 99 (1938).

18. E. Ruska und M. Knoll, Die magnetische Sammelspule für schnelle Elektronenstrahlen. Z. techn. Physik **12**, 389, 448 (1931).

18a. Es ist gelegentlich ausgeführt worden [z. B. E. Kinder und A. Pendzich, Jb. AEG-Forschg **7**, 23 (1940)], daß die Gedankengänge, aus denen die eisengekapselte Spule mit innerem Spalt und dann die Polschuhspule entstanden ist, auf D. Gabor (Forschungsheft 1 der Studienges. f. Höchstspannungsanlagen, Ver. Elektr. W. Berlin 1927, 15) zurückgingen. Diese Auffassung ist irrig. Gabor hatte bei dem von ihm gebauten Kathodenstrahloszillographen den Außenmantel und die Stirnseite der Konzentrierspule mit Eisen geschirmt, um zu verhindern, daß das Spulenfeld bis in das hinter der Spule angeordnete erste Ablenkplattensystem übergreift und so ein schiefwinkliges Koordinatensystem hervorruft. Im Gegensatz zu den Überlegungen und der Anordnung des Verfassers hat Gabor eine Brennweitenverkürzung und Stromersparnis weder beabsichtigt noch erkannt noch mit der gewählten Anordnung merklich erreicht.

19. B. v. Borries und E. Ruska, Magnetische Sammellinse kurzer Feldlänge. DRP. 680284 vom 17. 3. 1932, Bek. gem. 3. 10. 1935, ausg. 26. 8. 1939.

20. E. Ruska, Über ein magnetisches Objektiv für das Elektronenmikroskop. Z. Physik **89**, 90 (1934).

21. W. Schröder, Magnetische Elektronenlinse. DRP. 720927 vom 25. 2. 1937, Bek. gem. 16. 4. 1942.

22. W. Raske, Meßteiler für hohe Stoßspannungen, Teil II. Der Kapazitätsteiler. Arch. Elektrotechnik **31**, 732 (1937).

23. E. Kinder und A. Pendzich, Eine neue magnetische Linse kleiner Brennweite. Jb. AEG-Forschg. **7**, 23 (1940).

23a. Es ist gelegentlich der Eindruck erweckt worden [z. B. E. Kinder und A. Pendzich, Kolloid-Z. **95**, 326 (1941)], als sei die Jochlinse keine Polschuhlinse. Dieser falschen Ansicht leistet auch die Bezeichnung „Jochlinse" Vorschub, die ein für die Ausbildung des optisch wirksamen Feldes nebensächlicheres Merkmal zum alleinigen Inhalt hat. Wir halten diese Bezeichnung daher für wenig glücklich und werden besser von einer „jocherregten Polschuhlinse" sprechen.

24. B. v. Borries und E. Ruska, Die Abbildung durchstrahlter Folien im Elektronenmikroskop. Z. Physik **83**, 187 (1933).

25. E. Ruska, Elektronenmikroskop und Übermikroskop, aus Busch/Brüche „Beiträge zur Elektronenoptik" (Leipzig 1937), 49.

26. C. Ramsauer, Aus dem Forschungsinstitut der AEG, AEG-Mitteilungen **1940**, 53.

27. E. Brüche, Anhang zum Buch „Elektronengeräte" von Brüche/Recknagel (Berlin 1941), 437.

28. E. Brüche, Über die Verwendung elektrischer und magnetischer Felder in der Elektronenoptik. TFT **29**, 1 (1940). S. 2:

„Wenn man zu Korrektionen der Linsen durch besondere Gestaltung der Elektroden bzw. Polschuhe schreitet, scheint die elektrische Linse im Vorteil zu sein. Hier erreicht man durch besondere Gestaltung der Elektroden[6]), durch Krümmung der Kathodenfläche[7]) oder durch Einführung neuer Elektroden[8]) relativ leicht Verbesserungen, während bei magnetischen Linsen nur die besondere Gestaltung der Spulenkörper oder Polschuhe[9]) in Frage kommt. Abb. 1 zeigt die beiden sphärisch bestkorrigierten kurzen Linsen nach Scherzer[10]). Der Vergleich der theoretisch geforderten For-

[6]) H. Johannson, Ann. Physik **18**, 385 (1933).
[7]) V. K. Zworykin, Z. techn. Physik **17**, 170 (1936).
[8]) H. Johannson, Ann. Physik **21**, 274 (1934).
[9]) R. R. Law, Proc. Inst. Rad. Eng. **25**, 954 (1937).
[10]) O. Scherzer, Beiträge zur Elektronenoptik (Leipzig 1937), 18.

men läßt die Schwierigkeiten der Korrektion deutlich erkennen. Während bei der elektrischen Linse sich der zur Erzielung des steilen Feldabfalls erforderliche Lamellenaufbau schließlich noch ausführen ließe, scheint die Ausführung der entsprechenden magnetischen Linse — nicht nur weil Material unendlich großer Permeabilität vorausgesetzt ist — hoffnungslos."

29. C. Ramsauer, Zur Einführung. Jb. AEG-Forschg. **7**, 1 (1940), Sonderheft Übermikroskop:
„Die zweite Aufgabe, die wir uns auf dem Gebiet der Elektronenmikroskopie gestellt haben, war die Entwicklung eines Übermikroskops. Das Übermikroskop, dessen Wesen wir unter dieser Benennung bereits 1933 definiert hatten, sollte dabei möglichst eine Form erhalten, in der es wie jeder sonstige Apparat auch von Nichtphysikern benutzt werden kann. Zu diesem Zweck gingen wir von den bis dahin für die Entwicklung des Übermikroskops allein benutzten magnetischen zu den elektrostatischen Linsen über."
30. E. Ruska, Über die Linsen hochauflösender Elektronenmikroskope. Arch. Elektrotechnik **36**, 431 (1942).
31. In dieser Richtung liegen besonders die verschiedenen von M. v. Ardenne veröffentlichten Konstruktionen, vgl. z. B. M. v. Ardenne, Über ein Universal-Elektronenmikroskop für Hellfeld-, Dunkelfeld- und Stereobild-Betrieb. Z. Physik **115**, 339 (1940).
32. E. Brüche, Zur Entwicklung des Elektronen-Übermikroskops mit elektrostatischen Linsen. Z. Ver. Dtsch. Ing. **85**, 221 (1941).
„Bei Stellung der Aufgabe, ein einfaches, aber trotzdem leistungsfähiges Übermikroskop für 40 bis 60 kV Betriebsspannung zu bauen, war eines ganz klar: Es mußte versucht werden, die elektrische Linse hierzu zu wählen. Diese Wahl war nicht nur dadurch bedingt, daß wir über diese Elektronenlinse durch unsere langjährige Beschäftigung mit ihr besonders gründliche Erfahrungen hatten. Ausschlaggebend war vielmehr für uns die Erfahrung, daß in der Elektronentechnik im allgemeinen das elektrische Feld für einfache Konstruktionsformen angestrebt wird. Hierfür geben die Braunsche und die Verstärkerröhre Beispiele, die beide ursprünglich mit Magnetfeldern zur Fokussierung bzw. Steuerung ausgerüstet waren, heute in ihrer überwiegenden Mehrzahl dagegen rein elektrisch arbeiten."
33. Dr. Br., Glaslinsen und Elektronenlinsen. Wissen u. Fortschritt/Technik f. Alle **1943**, Nr. 1, 8.
S. 10: „Die Elektronenoptik ist nicht in allem leicht zu verstehen. Da das Elektronenmikroskop heute bereits zur allgemeinen Bildung gehört, glauben viele, die von den Dingen wenig verstehen, die Pflicht zu haben, über die Elektronenoptik und die elektronenoptische Linse sich äußern zu sollen. Es ist richtig, daß die elektrische Linse sehr viel einfacher in ihrem Aufbau, ihrer Funktion, ihrer Handhabung usw. ist als die magnetische Linse, aber es kann andererseits keinen Zweifel daran geben, daß die heute benutzten magnetischen Linsen kleinere Brennweiten haben und höhere Auflösung zulassen. Ohne Zweifel arbeitet die elektrische Linse leistungslos, verlangt nur eine primitive Hochspannungsanlage und braucht keine Kühlung, doch dafür erlaubt die magnetische Linse höhere Elektronengeschwindigkeit anzuwenden. Aber auch sonst muß man sehr vorsichtig sein, aus solchen teilweise durchgeführten Vergleichen zu einem Urteil über die Linsen zu gelangen. Es besagt nun einmal wenig, daß die magnetische Linse mehr und die heutige elektrische größere Linsenfehler hat. Die verantwortungsbewußten Fachleute hüten sich daher auch davor, etwa daraus ein abschließendes Urteil abzugeben, daß die Entwicklungen der Braunschen Röhren, der Elektronenröhren usw. mit magnetischen Feldern begannen und heute ausschließlich elektrische Felder verwenden."
Vgl. hierzu die in Fußnote 29 und 32 wiedergegebenen abweichenden Ansichten.
34. E. Ruska, Aufnahme von Elektronenbeugungsdiagrammen im Übermikroskop. Wiss. Veröff. Siemens-Werke, Werkstoff-Sonderheft **1940**, 372, vgl. auch H. O'Daniel und O. E. Radczewski, Elektronenmikroskopie und -beugung hochdisperser Mineralien an demselben Präparat. Naturwiss. **28**, 628 (1940).
35. Vgl. in der Literaturzusammenstellung des Kapitels 6 z. B. die Arbeiten 50, 66, 94—97, 108—110.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Schweiz (Vorstand: Prof. Dr. H. Pallmann).

Zur Kenntnis der kolloidchemischen Eigenschaften des Humus. Dioxanextraktion und Dispersitätschemie des Fichtenholzlignins.

Von Henri Perrenoud (Zürich, Schweiz).

(Eingegangen am 28. Januar 1944)

A. Einleitung.

1. Heutiger Stand der Kenntnisse.

Obwohl während der letzten Jahre eine große Anzahl von Forschern sich mit dem Lignin befaßte, sind die wichtigsten Fragen, wie die Konstitution, der übermolekulare Aufbau, der ursprüngliche Zustand im Holz und die industrielle Verwendungsmöglichkeit, noch nicht in befriedigender Weise beantwortet worden.

Seit der Veröffentlichung der Arbeit von E. Junker (28), als deren Fortsetzung unsere Untersuchungen zu betrachten sind, wurden immerhin einige bemerkenswerte Fortschritte erzielt. Es ist nicht unsere Absicht, hier einen allgemeinen und vollständigen Überblick über die gesamte Entwicklung der Ligninchemie zu geben, besonders da einige gute Zusammenfassungen existieren (3, 10, 15, 20, 28, 30). Wir wollen nur kurz den heutigen Stand des Wissens beleuchten.

Dank den eingehenden Arbeiten von Freudenberg (11, 12, 13) wird heute allgemein der

aromatische Charakter des Lignins anerkannt und von verschiedenen Seiten bestätigt (22).

Unseres Erachtens ist das Lignin vom chemischen Standpunkt aus als ein Komplex heteropolymerer, schwer hydrolysierbarer Verbindungen des verholzten Pflanzengewebes zu betrachten. Bei seinen Bausteinen handelt es sich hauptsächlich um Derivate des Phenylpropans und analoger Verbindungen, die Alkohol-, Phenol-, Keto-, Aldehyd-, Karboxyl- und Methoxylgruppen enthalten. Seine Eigenschaften, die je nach Herkunft und Vorgeschichte variieren, sind vor allem durch die Anordnung und die Art der Verknüpfung der Bausteine untereinander im Verband bedingt. Die Verknüpfung geschieht teils durch Hauptvalenzen, meist Sauerstoffbrücken, teils durch Nebenvalenzen.

Die Anschauungen der verschiedenen Autoren über die kristalline oder amorphe Struktur des Lignins sind schwer miteinander in Einklang zu bringen (siehe 28, S. 219). Jodl (24) stellt in einer neueren Arbeit fest, daß Kuproxamlignin ähnlich wie Huminsäuren einen submikrokristallinen Aufbau besitzt. Das Dioxanlignin nach Junker ist andererseits völlig amorph. Es ist bekannt (16, 25), daß während des Humifizierungsprozesses die entstehenden Huminsäuren zunehmende kristallisierte Ordnung zeigen (15).

Die Anatomie des Holzes und die Verteilung des Lignins im Gewebe sind ziemlich gut bekannt (13). Man nimmt an, daß das Lignin wenigstens zum Teil hauptvalenzmäßig mit der Zellulose verbunden ist. Die gehemmte Extrahierbarkeit des Lignins aus dem Holz muß jedoch nicht allein auf der chemischen Bindung mit der Zellulose beruhen, sondern kann auf innige Durchdringung mit den Zellulosefibrillen zurückgeführt werden (Packungseffekt) (32).

Die Bedeutung der Heterogenität und des „Molekulargewichtes" des Lignins wurde von K. H. Meyer treffend formuliert (30, S. 338): „Wenn wir so das Lignin als ein Netzwerk von Hauptvalenzketten auffassen, das als Kittsubstanz für die Zellulose dient und möglicherweise auch chemisch hier und da mit Zelluloseketten an der Oberfläche der Mizelle verknüpft ist [Hägglund (15)], so verliert die Frage der ‚Einheitlichkeit' ihren Sinn. Es ist wahrscheinlich, daß in verschiedenen Pflanzen und in verschiedenen Altersstufen verschiedene Gruppen zusammengeknüpft sind. Man kann hier also ebensowenig mit dem Begriff ‚Molekül' und ‚Molekulargewicht' weiterkommen, wie etwa beim vulkanisierten Kautschuk."

Je nach der Extraktionsmethode und der weiteren Behandlung erhält man Ligninkomplexe recht verschiedener Größe und Stabilität, die sich in chemisch und in Dispersitätsgrad unterschiedliche Bruchstücke aufspalten lassen (1). Die verschiedenen Abbauprodukte zeigen jedoch untereinander alle Übergänge in bezug auf ihre Eigenschaften. Die Angabe der chemischen Zusammensetzung der Ligninpräparate genügt in keiner Weise zu dessen Charakterisierung. Unsere späteren Untersuchungen zeigen, daß verschieden behandelte Präparate gleicher Herkunft trotz des übereinstimmenden Elementarchemismus sich z. B. im Dispergierungsvermögen und in der Mizellengröße deutlich unterscheiden.

Die industrielle Verwertung des Lignins, das bei der Zellulosefabrikation und Holzverzuckerung in sehr großer Menge anfällt, hat während der letzten Jahre einige Fortschritte gemacht (2, 21, 34, 35, 41). Es machen sich hier besonders zwei Tendenzen bemerkbar: a) Abbau des Lignins zu Phenolen, Vanillin und ähnlichen Verbindungen; b) Polymerisation mit Phenolen, Aldehyden, Aminoverbindungen usw. zur Herstellung von Kunstharzen (6, 21, 23). Aber trotz allem ist das Verwendungsproblem des Lignins noch nicht als gelöst zu betrachten. Die Verwertung als künstliche Humusdünger hat bis jetzt zu keinem befriedigenden Resultat geführt (14, 36).

II. Ziel der Untersuchungen.

Wegleitend bei unseren Überlegungen war stets die Anschauung, daß dem Lignin beim Humifizierungsprozeß eine wesentliche Rolle zukommt (16, 28, 33, 37). Während die Kohlehydrate durch die Bodenorganismen rasch zerstört werden, zeigt das Lignin diesen gegenüber eine relativ große Resistenz. Durch seine langsame Oxydation und sorptive Bindung mit den mineralischen Bestandteilen und den stickstoffhaltigen Verbindungen des Bodens nimmt das Lignin Anteil am Aufbau des Humuskomplexes. Die Bodenkunde betrachtet das Lignin als erstes und wesentlichstes Glied folgender genetischen Reihe:

Lignin—Humussäure—Graphit (16, 33, 37).

Das Ziel unserer Arbeit ist daher, an einem Ligninpräparat, das möglichst schonend isoliert wurde und das so gut wie möglich charakterisiert ist, die langsame Oxydation, die Sorption und die Dispergierung zu studieren.

Als Extraktionsmittel wählten wir Dioxan. Zunächst wurde der Einfluß der Extraktionsmethode auf die Eigenschaften des isolierten Lignins untersucht. Alle übrigen kolloidchemischen Bestimmungen wurden an einem schonend hergestellten Dioxanlignin ausgeführt.

B. Experimenteller Teil.

I. Dioxanextraktion des Lignins aus Fichtenholz.

a) Allgemeines.

Die Idee, das Lignin aus Holz mit Hilfe von Dioxan und Katalysatoren zu extrahieren, geht auf eine Patentschrift von Engel und Wedekind aus dem Jahre 1932 (7) zurück. Nikitin und Orlowa (31) haben dieses Verfahren weiter entwickelt und eine Extraktionsmethode angegeben, die Junker (28) als Grundlage zur Lignin-Isolierung diente und die auch von uns, unter gewissen Abänderungen, verwendet wurde.

Wir haben dieses Verfahren deshalb gewählt, weil es eines der mildesten zur Gewinnung heller und leichtdispergierbarer Lignine darstellt. Ein Nachteil besteht darin, daß die Extraktion keine vollständige ist.

Um ein möglichst genaues Bild des Lignins zu erhalten, das bei allen Versuchen benützt wurde, und um abschätzen zu können, in welchem Umfang durch die Extraktion und die Reinigung Veränderungen eintreten, wurde zunächst eine fraktionierte Extraktion des Holzes mit Dioxan vorgenommen.

b) Fraktionierte Extraktion des entfetteten Fichtensägemehles mit einer Mischung von Dioxan und Salzsäure.

1. Methodik.

Als Ausgangsmaterial wurde Fichtensägemehl aus völlig gesundem, astfreiem Stammholz verwendet, das ein Sieb von 2 mm Maschenweite passiert hatte. 1,5 kg dieses lufttrockenen Sägemehls wurden während 24 Stunden in 10 Liter Alkohol—Benzol-Mischung (1:1) gerührt, darauf wurde filtriert und stark abgepreßt. Diese Prozedur wurde achtmal wiederholt, schon vom sechsten Male an enthielt die abgepreßte Lösung praktisch keine Trockensubstanz mehr. Jetzt wurde das Sägemehl während 48 Stunden bei 60° C getrocknet, wodurch der Feuchtigkeitsgehalt auf 3 Proz. sank.

300 g des so vorbereiteten Sägemehls (= 290 g Holz T.S.) wurden unter Zusatz von 2400 g siedendem Dioxan („gereinigt", Schering-Kahlbaum), das 0,175 Proz. HCl = 9,5 ccm HCl konzentriert enthielt, in einen Vierliter-Rundkolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler gegeben. Der Rundkolben tauchte völlig in eine konzentrierte Kochsalzlösung ein, die elektrisch erhitzt wurde; die Dioxanlösung siedete schwach. Nach gewünschter Zeit wurde der Kolben aus dem Bad herausgenommen, der Rückflußkühler sehr rasch durch einen Gummistopfen mit einer Glasfilterkerze (Jena G 2) ersetzt, die bis auf den Grund des Kolbens eintauchte. Durch den Stopfen wurde außerdem ein Glasrohr in den Kolben eingeführt, um mit Hilfe von komprimierter Luft ($^1/_{10}$ Atü) die Dioxanlösung möglichst schnell durch das Filter zu treiben. Darauf wurde das restliche Sägemehl dreimal mit reinem, kaltem Dioxan nachgewaschen und hierauf wiederum 2400 g siedendes, salzsäurehaltiges Dioxan zugesetzt. Die Operationen zwischen zwei aufeinander erfolgenden Extraktionen nahmen höchstens 10 Minuten in Anspruch. Diese Zeit wurde bei der Berechnung der Extraktionszeit nicht mitgerechnet[1]).

Die Dioxanextrakte wurden sofort bei vermindertem Druck und einer 50° C nicht übersteigenden Temperatur bis zur Sirupkonsistenz des Rückstandes destilliert. Dieser Sirup wurde darauf in dünnem Strahl in $^3/_4$ Liter destilliertes Wasser unter starkem Rühren einlaufen gelassen. Es bildeten sich sofort Flocken, die allmählich sedimentierten. Das überstehende klare Wasser war braun gefärbt. Alle 24 Stunden wurde das Wasser dekantiert und erneut. Diese Reinigung wurde achtmal nacheinander wiederholt. Darauf wurde das Sediment (= Lignin) bei 60° C getrocknet und gewogen. Sämtliche Waschwässer wurden gesammelt und standen für weitere Untersuchungen zur Verfügung. Das getrocknete Lignin wurde im Apparat nach Brintzinger (5) bis zur Konstanz des Stromes mit 110 Volt Klemmspannung elektrodialysiert. Dies benötigte in der Regel 3 Tage.

Die erhaltenen Produkte werden folgendermaßen bezeichnet:

1. Lignin: Gesamtheit der mit Dioxan-HCl gelösten, wasserunlöslichen Substanzen.
2. Wasserlösliche Extraktstoffe: Trokkensubstanz in den Fällungs- und Waschwässern der Ligninfraktion.
3. Rückstand: Feste, unlösliche Substanz, die vom Sägemehl nach der letzten Dioxanextraktion zurückbleibt.
4. Flüchtige Bestandteile: Gase, die während der Extraktion entweichen und Verbindungen, die bei der Abdestillation des Dioxans mitübergehen.

Nach einigen Vorversuchen wurden zwei fraktionierte Extraktionen, die mit F_1 und F_2 bezeichnet werden, ausgeführt. Die einzelnen nacheinander gewonnenen sieben Fraktionen der beiden Extraktionen wurden durch römische Zahlen gekennzeichnet, z. B. F_1 I, F_1 II usw. Die Einwirkungsdauer des siedenden und sauren Dioxans zur Gewinnung der einzelnen Frak-

[1]) Es sei an dieser Stelle bemerkt, daß es beim Arbeiten mit heißem Dioxan unerläßlich ist, eine Gasmaske zu tragen.

tionen ergibt sich aus folgender Zusammenstellung:

Fraktion		I	II	III	IV	V	IV	VII	Total
Dauer in Stunden	F_1	1	2	3	5	$16^1/_2$	41	76	$144^1/_2$
	F_2	1	2	3	5	16	51	48	126

2. Kennzeichnung und Eigenschaften der Fraktionen.

Es wurden hauptsächlich die Fraktionen von F_1 untersucht.

α) Ligninfraktionen.

In jeder Fraktion wurden folgende Werte bestimmt:

In elektrodialysierten Präparaten:
a) Menge der Trockensubstanz in g,
b) Elementarzusammensetzung (Mikroanalyse),
c) Methoxylgehalt (Makrobestimmung),
d) „Schmelzpunkt",
e) Farbe,
f) Löslichkeit in Dioxan und Methanol,
g) Stabilität in siedendem Dioxan-HCl.

Die Resultate dieser Messungen sind in Tabelle I, II und in Fig. 1 zusammengefaßt.

a) Die Gewichtsmenge des in den jeweiligen Fraktionen anfallenden Lignins (bei 60° C getrocknet) wurde vor der Elektrodialyse bestimmt. Die Verluste durch Elektrodialyse dürften nach weitgehender Dekantation minim sein. Beim Entleeren des Dialysators entstehen Verluste von einigen Zehntel Gramm.

b) Die Elementarzusammensetzung wurde nach Trocknung der Präparate im Hochvakuum über Phosphorpentoxyd im Mikroanalytischen Laboratorium der E.T.H. bestimmt.

c) Der Gehalt an Methoxyl wurde an den hochvakuumgetrockneten Ligninen nach Zeisel mit Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,91 bestimmt. Das Lignin wurde dabei in Phenol gelöst.

d) Von einem eigentlichen Schmelzpunkt darf bei den Ligninen nicht gesprochen werden. Die ersten Fraktionen schmelzen zwar ohne sichtbare Zersetzung zu einer viskosen, dunklen, aber durchsichtigen Masse. Da durch Luftblasen die feinen Ligninteilchen am Zusammenschmelzen verhindert werden, muß man das Ligninpulver ständig mit einem Glasstäbchen während der Erhitzung pressen. Die Werte sind mit einer Genauigkeit von $\pm 4°$ C reproduzierbar. Nur zur Orientierung sind sie in der Tabelle II wiedergegeben. Die späteren Fraktionen werden beim Erhitzen zersetzt, sie verkohlen.

Tabelle I (siehe auch Fig. 1).
Fraktionierte Extraktion F_1. Menge und Methoxylgehalt der Ligninfraktionen.

Nr.	Extraktionsdauer		Ligninmengen		Methoxylgehalt des Lignins		
	Einzelne Fraktionen Stdn.	Summe Stdn.	Einzelne Fraktionen g	Summe g	in Prozenten des Lignins Proz.	Absolute Mengen Einzelne g	Summe g
I	1	1	2,2	2,2	15,98	0,35	0,35
II	2	3	3,8	6,0	15,59	0,59	0,94
III	3	6	5,7	11,7	14,57	0,83	1,77
IV	5	11	5,6	17,3	13,92	0,78	2,55
V	$16^1/_2$	$27^1/_2$	5,5	22,8	11,65	0,58	3,13
VI	41	$68^1/_2$	1,8	24,8	6,17	0,11	3,24
VII	76	$144^1/_2$	2,0	26,6	2,34	0,05	3,29

Alle Mengen wurden umgerechnet auf 100 g Benzolalkohol-extrahierte Holz T. S. als Ausgangsprodukt.

Tabelle II. Fraktionierte Extraktion F_1. Elementarzusammensetzung und „Schmelzpunkte" der Ligninfraktionen.

Nr.	C-Gehalt Proz.	H-Gehalt Proz.	O-Gehalt Proz.	O/C atomar	„Schmelzpunkt" ° C
I	63,38	5,92	30,70	0,36	125—133
II	62,87	5,95	31,18	0,37	144—148
III	63,46	5,91	30,63	0,36	150—158
IV	62,91	5,88	31,21	0,37	Verkohlung
V	62,49	5,56	31,95	0,38	
VI	63,40	4,90	31,70	0,38	
VII	62,84	4,41	32,75	0,39	

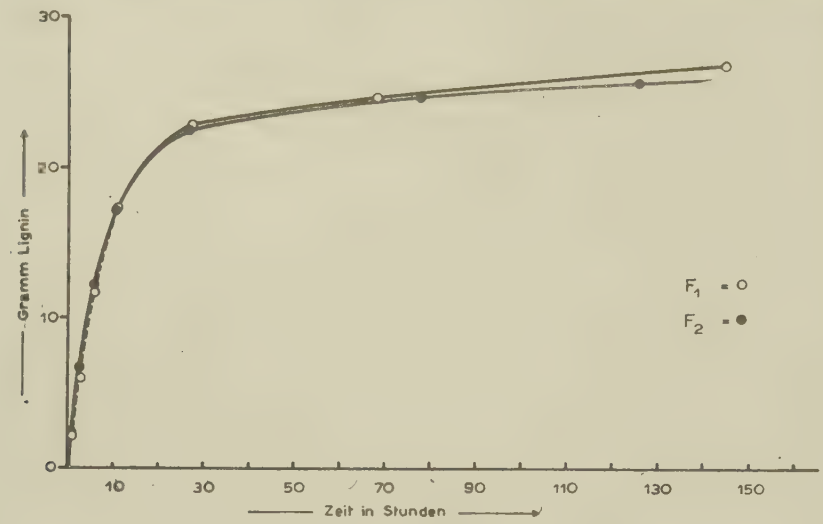


Fig. 1. (Siehe Tabellen I und IV.)
Fraktionierte Extraktion des Lignins. Herausgelöstes Lignin in Funktion der Zeit.

selbst solches, das sehr rasch extrahiert worden war, ausgeübt wird. Diese Beobachtungen sind von Bedeutung und gestatten die Schlußfolgerung, daß die Extraktion des Lignins mit Dioxan ein relativ schonendes Isolierverfahren darstellt.

β) Wasserlösliche Extraktstoffe.

Wie bereits erwähnt, sind im Dioxanextrakt bedeutende Mengen wasserlöslicher Verbindungen zu finden, die wahrscheinlich nicht zum Lignin gehören und Abbauprodukte von Kohlehydraten darstellen. Neben der gesamten Menge wasserlöslicher Extraktstoffe wurde für jede Fraktion der Gehalt an reduzierenden Verbindungen bestimmt.

Die Gesamtmenge wasserlöslicher und nicht flüchtiger Extraktstoffe wurde, wie bereits erwähnt, im Fällungs- und im Waschwasser einer jeden Fraktion bestimmt. Ein aliquoter Teil der Lösung wurde bei 60° C im Trockenschrank bis zur Trockene eingedampft und darauf während einer halben Stunde bei 110° C weiter getrocknet. Der Trockenrückstand wurde dann gewogen.

Die reduzierenden Gruppen wurden nach der Methode von Bertrand ermittelt und in Gramm Hexose ausgedrückt (17). Diese Bestimmungen wurden sowohl direkt in den wässerigen Lösungen als auch nach einer Hydrolyse von drei Stunden in n/4 HCl bei Siedetemperatur durchgeführt. Die Resultate sind in den Tabellen III und IV zu finden, sie sind in der Fig. 2 wiedergegeben.

γ) Rückstand.

Der nach ausgiebiger Extraktion des Lignins mit Dioxan-HCl verbleibende Holzrückstand stellt eine schwärzliche Masse dar, die aus feineren Körnchen als das ursprüngliche Sägemehl besteht. Es wurde darin der verzuckerbare Anteil und der Gehalt an Methoxyl bestimmt. Der gesamte Rückstand betrug für 100 g Holz T.S. als Ausgangsprodukt:

für F_1 . . . . . 18,8 g T.S.
für F_2 . . . . . 22,0 g T.S.

Der Unterschied erklärt sich durch die kürzere Extraktionszeit bei F_2.

e) Die Farbe der Ligninpulver der ersten Fraktionen ist sehr hell, fast weiß bei der ersten Fraktion. Am Licht dunkelt sie etwas nach. Die letzten Fraktionen sind von Anfang an dunkelbraun. Allgemein nimmt die Farbvertiefung mit steigender Fraktionsnummer zu. Das gleiche zeigt sich bei den Lösungen in Dioxan. Die Farbintensitäten wurden jedoch nicht genau gemessen.

f) Die Ligninlöslichkeit in Methanol und Dioxan nimmt allgemein von der ersten Fraktion kontinuierlich bis zur siebenten ab. So sind z. B. Fraktion I und II in Methanol völlig löslich, Fraktion VII ist darin praktisch unlöslich, dazwischenliegende Fraktionen sind nur teilweise löslich.

g) Stabilität in siedendem Dioxan-HCl. Es erschien wichtig zu wissen, ob durch eine solche Behandlung während längerer Zeit das Lignin verändert wird. Deshalb wurden auch nur die ersten Fraktionen (I bis IV von F_1) untersucht, auf die bisher das Dioxan-HCl nur kurze Zeit einwirkte.

Je 2 g Lignin wurden in 100 ccm Dioxan, das 0,175 Proz. HCl enthielt, gelöst und in einem Kolben mit eingeschliffenem Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach 24- und 48stündiger Einwirkungszeit wurden je 50 ccm abpipettiert, das Dioxan abdestilliert und das Lignin, wie früher beschrieben, isoliert. Stets blieb die Farbe des Lignins unverändert, ebenso die Löslichkeit in Dioxan und verdünnter Natronlauge und der Gehalt an Methoxylgruppen.

Es scheint also, daß selbst durch eine langandauernde Behandlung mit siedendem Dioxan-HCl kein sichtbarer Einfluß auf das Lignin,

Tabelle III. Fraktionierte Extraktion F_1. Menge der wasserlöslichen Extraktstoffe. Ihr Gehalt an Hexosen vor und nach Hydrolyse.

Nr.	Menge wasserlöslicher Extraktstoffe (T. S.) (s. Fig. 2, I)		Hexosen vor der Hydrolyse (s. Fig. 2, II)		Hexosen nach der Hydrolyse		Proz. auf gesamt. T.S.
	Einzeln g	Summe g	Einzeln g	Summe g	Einzeln g	Summe g	
I	5,0	5,0	1,8	1,8	3,2	3,2	64
II	5,9	10,9	1,9	3,7	4,1	7,3	69
III	4,3	15,2	1,8	5,5	2,6	9,9	60
IV	3,0	18,2	1,3	6,8	2,0	11,9	66
V	4,2	22,4	2,5	9,3	1,3	13,2	31
VI	4,3	26,7	2,6	11,9	1,7	14,9	39
VII	4,8	31,5	3,4	15,3	1,3	16,2	27

Alle Werte umgerechnet auf 100 g B—A-extrahierte Holz T. S. als Ausgangsprodukt.

Tabelle IV. Fraktionierte Extraktion F_2. Menge und „Schmelzpunkt" der Ligninfraktionen. Menge und Gehalt an Hexosen der wasserlöslichen Extraktstoffe.

Nr.	Dauer der Extraktion		Ligninmengen (s. Fig. 1)		„Schmelzpunkt"	wasserlösliche Extraktstoffe (s. Fig. 2, II) Mengen		Hexosegehalt (Nichthydrolys.)	
	Einzeln Stdn.	Summe Stdn.	Einzeln g	Summe g	° C	Einzeln g	Summe g	Einzeln g	Summe g
I	1	1	2,4	2,4	127—38	5,0	5,0	1,5	1,5
II	2	3	4,3	6,7	135—45	7,1	12,1	3,0	4,5
III	3	6	5,5	12,2	150—58	4,5	16,6	1,7	6,2
IV	5	11	4,9	17,1	Verkohlung	3,7	20,3	1,1	7,3
V	16	27	5,4	22,5	„	4,2	24,5	2,5	9,8
VI	51	78	2,0	24,5	„	2,6	27,1	1,9	11,7
VII	48	126	0,9	25,4	„	4,0	31,1	2,4	14,1

Alle Werte umgerechnet auf 100 g B—A-extrahierte Holz T. S. als Ausgangsprodukt.

γ_1) Bestimmung des hydrolysierbaren Anteils [nach Kiesel und Semiganowski (29)].

7,5 g des Extraktionsrückstandes wurden in kleinen Portionen in 60 ccm 80proz. Schwefelsäure gegeben, so daß die Temperatur der Mischung nicht über 30° C steigen konnte. Darauf wurde das Gemisch 2,5 Stunden stehen gelassen, 600 ccm Wasser hinzugefügt und die Mischung während 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad belassen. Darauf wurde sofort abgekühlt, die Mischung filtriert und der Filterrückstand 7- bis 8mal mit destilliertem Wasser nachgewaschen.

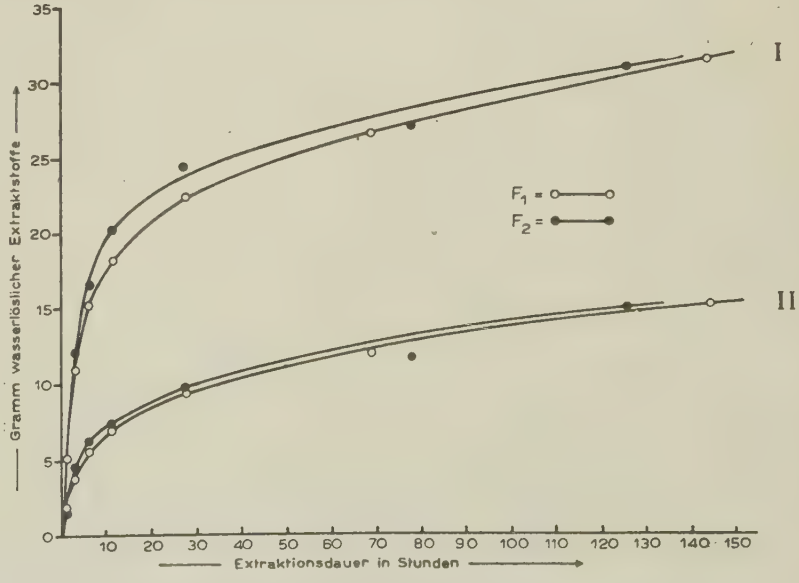


Fig. 2. (Siehe Tabellen III und IV.) Fraktionierte Extraktion des Lignins. I: Mitextrahierte wasserlösliche Extraktstoffe. II: Ihr Gehalt an Hexosen, durch Titration ermittelt.

Jetzt wurde das Filtrat auf 1000 ccm verdünnt. In dieser Lösung wurden die reduzierbaren Substanzen wie oben beschrieben ermittelt und als g-Hexose berechnet.

Der nichthydrolysierbare Anteil wurde gravimetrisch bestimmt (siehe Tabelle V).

Tabelle V. Hydrolyse des Rückstandes mit 80 Proz. H_2SO_4.

		F_1	F_2
1	Hydrolysierte Substanz als Hexose berechnet	10,3 g	11,8 g
2	Nichthydrolysierbare Substanz (gewogen) des ursprünglichen Rückstandes	8,0 g	8,6 g
3	Total: (1 + 2)	18,3 g	20,4 g
4	Rückstand vor der Hydrolyse	18,8 g	22,0 g
	Differenz: (3—4)	—0,5 g	—1,6 g

Die relativ kleine Differenz zeigt die Richtigkeit der Annahme, daß die hydrolysierten Verbindungen hauptsächlich Hexosen sind.

Der Anteil des Rückstandes, der sich mit H_2SO_4 nicht hydrolysieren läßt, erweist sich dadurch methodisch als Lignin. Im Unterschied zum Extraktlignin ist dieses Rückstandlignin jedoch in Dioxan unlöslich.

γ₂) Methoxylgehalt des ursprünglichen Rückstandes.

Es wurde wie oben beschrieben gearbeitet; die Dispergierung des Präparates in Phenol erfolgt hier schwer. Das Mittel aus fünf OCH_3-Bestimmungen ergab für F_1: 3,3 ± 0,3 Proz. OCH_3 auf Rückstand T.S. berechnet.

Dies entspricht 0,62 Proz. OCH_3 auf B—A-extrahierte Holz T.S.

δ) Flüchtige Bestandteile.

Während der Dioxan-Extraktion werden bedeutende Mengen Kohlensäure, die jedoch nicht quantitativ erfaßt wurden, frei. In destilliertem Dioxan wurde, neben Methyl- und Äthylalkohol, Wasser in einer Menge gefunden, die den Wassergehalt des verwendeten Sägemehls überschreitet. Wahrscheinlich werden außerdem noch andere Verbindungen gebildet oder in Freiheit gesetzt. Bereits der ziemlich ausgeprägte Geruch des abdestillierten Dioxans läßt darauf schließen.

3. Diskussion der Versuchsresultate.

α) Die Bilanz von F_1 (siehe Tabelle VI) ergibt, daß 26,6 Proz. des mit B—A-extrahierten Holzes als Lignin durch Dioxan-HCl herausgelöst werden konnten. Bei der Annahme, daß mit B—A behandeltes Fichtenholz 29 Proz. (15) bis 30 Proz. (8) Lignin enthält, konnten auf dem von uns eingeschlagenen Weg etwa 3 Proz. Lignin in bezug auf die Holz T.S., dies sind 10Proz. des gesamten Lignins, nicht isoliert werden. Möglicherweise verbindet sich dieses nicht extrahierbare Lignin mit Abbauprodukten der Polysaccharide und bildet den nicht hydrolysierbaren Anteil des Rückstandes der Extraktion (8 Proz. der Holz T.S., siehe Tabelle V). Dieser Anteil ist wenig löslich in Dioxan und verdünnter Natronlauge, er ist arm an Methoxylgruppen.

Tabelle VI. Bilanz der fraktionierten Extraktion F_1. In 100 g mit Benzol-Alkohol extrahierte Holz T.S. wurden ermittelt:

Lignin (extrahiert)	26,6 g (1)	getrocknet bei 60° C	mit 3,29 g OCH_3
„Lignin" im Extraktionsrückstand	8,0 g (2)	nach Hydrolyse mit H_2SO_4 nach Kiesel	im Extraktionsrückstand vor der Hydrolyse: 0,62 g OCH_3
Red. Zucker im Extraktionsrückstand	10,3 g (3)	nach Hydrolyse mit H_2SO_4 nach Kiesel	
Wasserlöslicher Extrakt	31,5 g (4)	mit 16,2 g red. Zucker (nach Hydrolyse mit HCl n/4 bei 100° C bestimmt) (5)	(OCH_3 nicht bestimmt)
Flüchtige Stoffe und Verluste	23,6 g (6)	CO_2, Alkohole, flüchtige Säuren und mechanische Substanzverluste	
Summe:	100,0 g		

Summe der ligninähnlichen Stoffe (1 + 2): **34,6 g**
Summe der erhaltenen reduzierenden Zucker (3 + 5): **26,5 g**

β) Durch die Behandlung des Holzes mit Dioxan-HCl werden die Polysaccharide zum Teil stark angegriffen. So übertrifft die Menge an wasserlöslichen Stoffen im Dioxanextrakt noch die des isolierten Lignins, diese Stoffe entstammen vorwiegend den Polysacchariden. Die Einwirkung der Dioxan-HCl-Behandlung auf die Zellulose wurde an Hand eines speziellen Versuches studiert.

Es wurden 50 g aschefreies Filterpapier

(Schleicher und Schüll, Nr. 589[2]) mit einem Wassergehalt von 4,2 Proz. während 64 Stunden in einem Liter siedendem Dioxan, das 0,175 Proz. HCl enthielt, belassen. Darauf wurden die Produkte wie bei der Ligninextraktion isoliert und bestimmt (siehe Tabelle VII).

Tabelle VII. Einwirkung einer 64stündigen Kochung in Dioxan-HCl auf Filterpapier.

Erhaltene Produkte	Prozente des ursprünglichen Filterpapiers (T. S.)
Ligninähnliche Stoffe (OCH_3 = 1,2 Proz.)	0,7 Proz.
Wasserlösl. Extraktstoffe (dunkelbraun, nach Karamel riechend)	6,9 Proz.
Rückstand hellbraun, z. T. Pulver)	85,3 Proz.
Flüchtige Stoffe und Verluste	7,1 Proz.

Aus Tabelle VII ersieht man, daß die Einwirkung des Dioxan-HCl auf Zellulose eine bedeutende Menge wasserlöslicher Extraktstoffe und flüchtiger Substanzen in Freiheit setzt. Die Menge der gebildeten ligninähnlichen Stoffe bleibt klein. Wenn man aber die Dioxanlösung zur Trockene eindampft, bei einer 50° C nicht übersteigenden Temperatur, so werden sämtliche festen Stoffe sowohl in Dioxan als auch in Wasser unlöslich. Wir sehen damit einen Hinweis auf die starke Neigung der abgebauten Kohlehydrate zur Kondensation.

Es wurden einige Versuche angestellt, um die eventuelle Bildung von Verbindungen zwischen Ligninen und Kohlehydratabbauprodukten während der Extraktion des Holzes mit Dioxan zu studieren. Eine bestimmte Menge Trockenlignins und bei Labortemperatur im Vakuum getrockneten wasserlöslichen Extraktes — beide der gleichen Fraktion entstammend — wurden zusammen in HCl-freiem Dioxan gelöst. Diese Lösung wurde bei vermindertem Druck bei einer 60° C nicht überschreitenden Temperatur zur Trockene eingedampft. Der Trockenrückstand wurde darauf in möglichst wenig Dioxan gelöst, und diese Mischung wurde unter Rühren in Wasser eingegossen. Selbst wenn einige Male hintereinander in gleicher Weise vorgegangen wurde, blieb die ausgefällte Ligninmenge für die Fraktionen I bis IV genau die gleiche. Bei Fraktion V war jedoch die ausgefällte Menge gegenüber der Lignineinwaage etwas erhöht. Bemerkenswert erscheint, daß bei VII der erhaltene Trockenrückstand in Dioxan nur schwer löslich und völlig unlöslich in Wasser ist. Die Möglichkeit einer Wechselreaktion des Lignins der Fraktionen I bis IV mit den Abbauprodukten der Polysaccharide des Holzes erscheint also bei der von uns verwendeten Extraktionsmethode praktisch ausgeschlossen zu sein. Für die folgenden Fraktionen V bis VII ist eine solche Reaktion unter Bildung dispergierungsträger Komplexe recht wahrscheinlich.

Die Einwirkung des Dioxan-HCl-Gemisches auf die Polysaccharide des Holzes scheint also in zwei Stufen zu erfolgen: zunächst eine Spaltung, die zur Bildung von Oligosacchariden führt. Diese Oligosaccharide lassen sich weiter mit siedender HCl n/4 zu Monosacchariden hydrolysieren, deshalb erhält man eine Erhöhung des titrierten Zuckers durch Hydrolyse der wasserlöslichen Extraktstoffe der vier ersten Fraktionen (siehe Tabelle III), und darauf einen Abbau der letzteren, der Produkte liefert, die in der Hitze leicht unter sich[2]) oder mit dem Lignin in Reaktion treten. Diese Möglichkeit einer Reaktion der Saccharideabbauprodukte der Fraktionen V bis VII wurde oben gezeigt, es würde sich auch daraus erklären lassen, daß die letztgenannten Fraktionen einen kleinen Methoxylgehalt aufweisen (siehe Tabelle I). Hibbert und Mitarbeiter (19) berichten von einem analogen Verhalten bei der Äthanolextraktion des Lignins; zum Verhindern einer solchen Kondensation schlagen sie auch eine fraktionierte Extraktion vor.

γ) Die ersten vier Ligninfraktionen erscheinen relativ wenig verändert. Sie machen 17 Proz. des entfetteten Holzes aus, sind reich an Methoxylgruppen und dürften höchstens in ganz geringem Umfang mit abgebauten Kohlehydraten während der Extraktion reagiert haben. Dieses Lignin ist sehr leicht in Dioxan und in verdünnter Natronlauge löslich.

Die Extraktionsmethode mit Dioxan-HCl gestattet also, aus Holz zwei Drittel des Lignins in ziemlich reiner und wahrscheinlich auch geschonter Form zu isolieren. Der Hauptnachteil ist, daß besonders bei längerer Extraktionsdauer Reaktionen des Lignins mit Abbauprodukten von Kohlehydraten eintreten können. Dies macht bisher die Isolierung des gesamten Lignins — besonders der letzten Reste — in reinem Zustand unmöglich.

c) Herstellung des Ausgangslignins.

1. Einleitung.

Unseres Erachtens ist eine Gewinnung des Lignins am besten durch kontinuierliche Per-

[2]) Deshalb sinkt der Gehalt an reduzierenden Substanzen nach Behandlung mit siedender Salzsäure n/4 bei den drei letzten Fraktionen (s. Tab. III).

kolation des Lösungsmittels durch eine Sägemehlschicht zu erreichen. Danach sollte das gelöste Lignin möglichst rasch isoliert werden. Der Einfachheit halber und um ein Lignin zu erhalten, das dem von Junker möglichst ähnlich ist, haben wir uns im großen und ganzen an die von ihm angegebene Methodik gehalten, die auf der von Nikitin und Orlowa basiert. Nikitin und Orlowa befürworten eine Nachbehandlung mit siedender 4proz. Schwefelsäure zur Entfernung hydrolysierbarer Kohlehydrate aus dem Lignin, das in Äther gefällt worden war. Junker stellte bei seinem in Wasser ausgefällten Lignin nachträglich fest, daß es keine reduzierenden Zucker bei der sauren Hydrolyse liefert (28, S. 223;). Auf seinen Rat hin haben wir auf diese Nachbehandlung verzichtet, da dadurch das Lignin verändert werden kann. Die Methodik änderten wir bereits vor Veröffentlichung der von Erbring und Peter (9) gegen das Vorgehen von Junker erhobenen Bedenken ab. Ihr zweiter Einwurf, der sich auf die von Junker verwendete „Stammlösung" bezieht, besteht zu unrecht. Junker verwendete diese Lösung für alle Dispergierungsversuche des Lignins bei alkalischer Reaktion. Nach der Kritik von Erbring und Peter könnte man meinen, daß Junker seine Stammlösung zwischen den verschiedenen Versuchen lange stehen ließ. Im Gegenteil wurden natürlich alle Proben fast gleichzeitig aus der Stammlösung gezogen. Dies hat Junker nicht speziell vermerkt, da dies ihm eine Selbstverständlichkeit schien.

2. Angewandte Methodik.

Die Dioxanextraktion wurde mit dem gleichen Sägemehl und in ganz ähnlicher Weise vorgenommen, wie die früher beschriebene fraktionierte Extraktion. Jetzt wurden 300 g entfettetes Sägemehl mit 2400 g Dioxan, das 0,175 Proz. HCl enthielt, in einem Gang während 24 Stunden extrahiert. Das wie früher gefällte und ausgewaschene Lignin wurde in n/4 Natronlauge (16 ccm = 4 Mäq. pro g Lignin) gelöst, die Lösung durch ein Glasfilter (Jena G 3) filtriert und durch Eingießen in eine äquivalente Menge n/4 Salzsäure ausgefüllt. Diese Operationen wurden alle in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Das Lignin fällt in Form gelatinöser Flocken an, manchmal sogar als sehr weiches Gelée. Wenn man die Mischung jedoch langsam auf 50° C erwärmt, erhält man einen gut sedimentierenden, hellbraunen, sandigen Niederschlag. Die letztgenannten Nachbehandlungen, die von Junker nicht ausgeführt wurden, hatten den Zweck, das Lignin von allen wasserlöslichen Substanzen zu befreien, ebenso wie von in verdünntem Alkali unlöslichen Verunreinigungen. Diese Art der Fällung kann mehrere Male wiederholt werden, ohne daß die Löslichkeit, die Farbe und der Methoxylgehalt des Lignins geändert werden.

Jetzt wurde das Lignin einige Male mit destilliertem Wasser dekantiert und gewaschen und darauf im Apparat von Brintzinger elektrodialysiert. Zur Erzielung einer konstanten minimalen Stromstärke waren gewöhnlich 30 Stunden erforderlich. Die dialysierten Lignine wurden sodann bei 60° C während 48 Stunden getrocknet, in Ampullen eingefüllt und während 8 Tagen bei einem Vakuum von 10 mm Hg über Phosphorpentoxyd weitergetrocknet. Danach wurden die Ampullen zugeschmolzen und bei der Aufbewahrung vor Belichtung geschützt.

Die beschriebene Ligningewinnung wurde 13mal mit je 300 g Sägemehl (290 g T.S.) wiederholt. Im ganzen erhielten wir 480 g Lignin, entsprechend einer Ausbeute von 13 Proz., bezogen auf die Trockensubstanz des entfetteten Holzes.

In der Tabelle VIII finden wir als Beispiel die Bilanz einer unserer Dioxanextraktionen. Aus dem großen Anteil an hydrolysierbaren Stoffen im Rückstand und aus seiner hellbraunen Farbe dürfen wir schließen, daß die Kohlehydrate verhältnismäßig wenig angegriffen wurden.

Tabelle VIII. Gesamtbilanz einer 24-stündigen Dioxanextraktion an 100 g entfetteter Holz-Trockensubstanz.

Erhaltene Produkte	Mengen
Extrahiertes Lignin	12,5 g
Wasserlösliche Extraktstoffe (darin Hexose ohne Nachhydrolyse = 5,5 g)	9,3 g
Rückstand (darin Hexose nach Hydrolyse = 48,0 g)	69,5 g
Flüchtige Bestandteile und Verluste	8,7 g
Total	100,0 g

3. Charakterisierung des isolierten Lignins.

Elementaranalyse (im Mikrolaboratorium der E.T.H. ausgeführt): C = 64,30 Proz.; H = 5,46 Proz.; O = 30,24 Proz.; O/C atomar = 0,35. Das Lignin erwies sich als N-frei.

Aschegehalt: 0,08 Proz.

Wassergehalt (durch Trocknung über P_2O_5 bei 100° C und 0,04 mm Hg bestimmt): 0,8 Proz.

Methoxylgehalt (nach Zeisel): 13,2 Proz.

Löslichkeit: vollständig löslich in Dioxan, Eisessig, Phenol, Pyridin, Azetylbromid; unvollständig löslich in Methyl- und Äthylalkohol.

Aussehen usw.: hellbraunes Pulver. Dunkelt nach mehrmonatiger Belichtung etwas. Klebt fest an Glas. „Schmilzt" unter Zersetzung bei 170° C.

Bezeichnung: im folgenden soll stets von diesem Ausgangslignin als Urlig (ursprüngliches Lignin) gesprochen werden.

4. Unterschiede zwischen obigem Urlig und dem Junker-Lignin.

Obwohl die beiden Präparate die gleiche Elementarzusammensetzung besitzen, enthält unser Lignin nur 13,2 Proz. Methoxyl gegenüber 15,0 Proz. bei Junker. Diese Differenz ist schwer zu erklären. Zum Teil dürfte sie auf das Erhitzen mit Schwefelsäure bei Junker zurückzuführen sein; denn wenn man unser Lignin in gleicher Weise behandelt, steigt der Methoxylgehalt um 0,7 Proz. (nur bei ungereinigtem Lignin, bei unserem umgefällten und dialysierten Lignin bleibt er unverändert). Nikitin und Orlowa (31) machten die gleiche Feststellung.

Junker hat außerdem sein Lignin durch Ätherextraktion gereinigt. Dadurch sind vielleicht geringe Äthermengen vom Lignin adsorbiert worden. Auf diese Reinigungsstufe haben wir verzichtet und begnügten uns zur Reinigung mit Umfällen in Natronlauge und Salzsäure, die bei Junker unterblieb.

Unser Ausgangsholz war trockener als das seine. Vielleicht spielt auch dies bei dem Ligninpräparat eine Rolle.

Die verschiedenen möglichen Einflüsse bei der Ligningewinnung sollten noch näher geprüft werden. Der Einfluß der Schwefelsäurebehandlung auf die kolloidchemischen Eigenschaften des Lignins wird im folgenden eingehend untersucht.

Bei der fraktionierten Extraktion F_1 betrug der Methoxylgehalt der ersten fünf Fraktionen, die innerhalb $27^1/_2$ Stunden extrahiert wurden, 14,0 Proz. im Durchschnitt. Es ist bisher nicht klar, weshalb das eigene Urlig nur 13,2 Proz. Methoxyl enthält. Von F_1 unterscheidet es sich nur dadurch, daß es in einem Gang extrahiert wurde und nicht umgefällt wurde. Durch diese Umfällung wird aber, wie ein spezieller Versuch zeigte, der Methoxylgehalt nicht verändert.

II. Kolloidchemische Eigenschaften des Dioxanlignins.

a) Dispergierung des Lignins in wässeriger Natronlauge als Funktion des p_H. Einfluß der vorangegangenen Oxydation und Schwefelsäurebehandlung.

Junker (28, S. 228) hat gezeigt, daß oxydiertes Lignin bei einem bedeutend tieferen p_H dispergiert als das Ausgangslignin. Es schien uns wert, diese Frage weiter zu verfolgen, besonders im Hinblick auf die Eigenschaften der Humusstoffe im Boden.

Es wurden drei verschiedene Oxydationsstufen des Lignins (siehe folgender Abschnitt) mit folgenden Bezeichnungen hergestellt:

1. Oxlig 1,94 entstanden aus Urlig durch Aufnahme von 1,94 MAt[3]) O/g.
2. Oxlig 3,90 entstanden aus Urlig durch Aufnahme von 3,90 MAt O/g.
3. Oxlig 6,80 entstanden aus Urlig durch Aufnahme von 6,80 MAt O/g.

Nach dem Vorgehen von Junker wurden von diesen drei oxydierten Ligninen ebenso wie vom Urlig Suspensionen hergestellt. Die Dispergierung wurde ungefähr nach der Methode II von Junker ausgeführt:

Zu je 20 ccm Ligninsuspension — mit etwa 5,0 g Lignin/L —, die sich in einem Meßkölbchen von 100 ccm unter Stickstoff befanden, wurden steigende Mengen n/10 NaOH gegeben. Die Mischungen wurden 24 Stunden stehen gelassen, dann wurde mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und eine Stunde stehen gelassen. Darauf wurde das p_H an einem Teil der Suspension (nicht des Filtrates wie bei Junker), mit der geeichten Antimonelektrode bestimmt. Ein anderer Teil wurde durch ein Ultrafilter der Marke „Cella-Grob" filtriert. [Es sei erwähnt, daß es in der Arbeit von Junker (28) auf Seite 228, Zeile 25 anstatt Cella „schnell", Cella „Grob" heißen soll.] Darauf wurde im Filtrat die Menge des dispergierten Lignins nach der Permanganatmethode von Springer (39), die von Heinen (18) etwas abgeändert und in dieser Form auch von Junker verwendet wurde, bestimmt.

Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen IX, X, XI, XII und in Fig. 3.

Wie zu erwarten war, lassen sich die oxydierten Lignine bereits bei einem tieferen p_H

Tabelle IX. Lignindispergierung als f (p_H) Urlig. O/C = 0,35 (0,074 g Lignin in 100 ccm).

Mäq NaOH absolut	Mäq NaOH pro g Lig.	Proz. Dispergierung	p_H
0,000	0,00	8,0	4,50
0,011	0,15	16,0	5,78
0,021	0,28	21,0	6,21
0,032	**0,43**	**44,0**	**6,40**
0,043	0,58	100,0	6,76
0,053	0,72	100,0	7,88
0,064	0,87	100,0	8,03

[3]) MAt = Milliatomgramm.

Tabelle X. Lignindispergierung als f (p_H)
Oxlig. 1,94. O/C = 0,37
(0,080 g Lignin in 100 ccm).

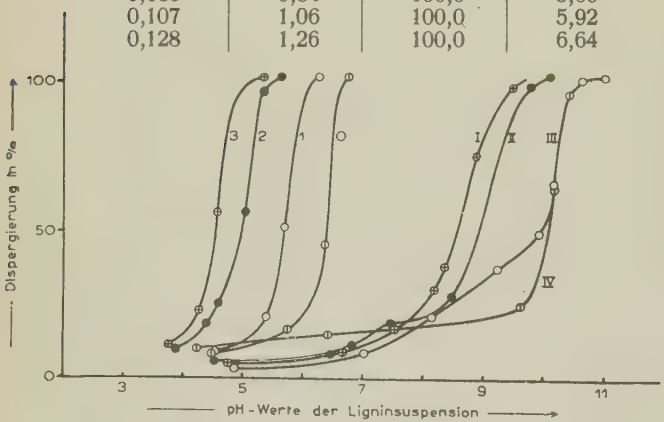
Mäq NaOH absolut	Mäq NaOH pro g Lig.	Proz. Dispergierung	p_H
0,000	0,00	8,8	4,60
0,011	0,14	20,0	5,41
0,032	**0,40**	**50,0**	**5,72**
0,064	0,80	100,0	6,30
0,096	1,20	100,0	7,02
0,213	2,66	100,0	10,15

Tabelle XI. Lignindispergierung als f (p_H)
Oxlig 3,90. O/C = 0,39
(0,091 g Lignin in 100 ccm).

0,000	0,00	9,5	3,90
0,011	0,12	17,9	4,40
0,021	0,23	24,6	4,60
0,032	**0,35**	**54,8**	**5,07**
0,043	0,47	95,3	5,36
0,064	0,71	100,0	5,65
0,085	0,94	100,0	6,07
0,107	1,18	100,0	6,55

Tabelle XII. Lignindispergierung als f (p_H)
Oxlig 6,80. O/C = 0,41
(0,101 g Lignin in 100 ccm).

0,000	0,00	10,3	3,82
0,021	0,21	22,1	4,30
0,043	**0,43**	**55,1**	**4,60**
0,064	0,63	100,0	5,39
0,085	0,84	100,0	5,60
0,107	1,06	100,0	5,92
0,128	1,26	100,0	6,64



1 Oxlig 1,94 Tabelle 10
2 Oxlig 3,90 Tabelle 11
3 Oxlig 6,80 Tabelle 12
0 Urlig Tabelle 9
I Ss—Lig. 1 Tabelle 13
II Ss—Lig. 2 Tabelle 14
III Ss—Lig. 3 Tabelle 15
IV nach Junker

Fig. 3. Dispergierung der verschieden behandelten Lignine in Funktion des p_H.

dispergieren als das Urlig. Zur Erreichung des gleichen p_H-Wertes bedarf es bei ihnen auch einer größeren Menge an Natronlauge. Dies erklärt sich aus der Zunahme an sauren Gruppen durch die Oxydation. Die Hydrophilie des Lignins hat ebenfalls zugenommen.

Erstaunlich war — besonders im Vergleich zu den Junkerschen Messungen —, daß schon das unoxydierte Urlig bei einem p_H von 6,5 großenteils dispergierte. Dazu wurden nur 0,6 Milliäq. NaOH pro Gramm benötigt. Im Gegensatz hierzu wurde von Junker erst bei Verwendung einer 10fachen Laugenmenge bei einem p_H von 10,5 eine völlige Dispergierung erzielt.

Es war zu vermuten, daß die Behandlung des Lignins mit siedender, verdünnter Schwefelsäure, die Junker anwandte, für diesen Unterschied verantwortlich sei. Deshalb wurde versucht, ob eine solche Behandlung auch auf unser Urlig den gleichen Einfluß ausübt. Es sei bemerkt, daß Junker frisch gefälltes Lignin verwendete, während wir für unsere Versuche elektrodialysiertes und getrocknetes Material benutzten.

Es wurden drei Versuche mit verschieden langer Kochdauer mit H_2SO_4 angestellt. Je 5 g Urlig wurden in einen Rundkolben von 150 ccm Inhalt eingewogen, darauf wurden 50 ccm Wasser zugesetzt und während einer halben Stunde auf der Maschine geschüttelt, um eine völlige Benetzung des Ligninpulvers zu erreichen. Darauf wurden 50 ccm 8proz. Schwefelsäure zugegeben, so daß die Mischung 4 Proz. Säure enthielt. Die Kolben wurden nun mit einem eingeschliffenen Rückflußkühler versehen, der Inhalt der Kolben zum Sieden erhitzt und während der gewünschten Zeit im Kochen belassen. Darauf wurden die Kolben sofort abgekühlt, das Lignin abfiltriert und auf dem Filter bis zur völligen Entfernung der Schwefelsäure mit Wasser ausgewaschen. Während des Kochens agglomerierte das Lignin rasch zu einer porösen, leicht zerreibbaren Masse. Einige Milligramme des Lignins wurden in der siedenden, verdünnten Schwefelsäure dispergiert. Sie flocken jedoch beim Abkühlen und Verdünnen der Säure wieder aus. Wir haben diese geringen Mengen vernachlässigt. Die Kochdauer betrug:

bei Probe 1 = Sslig 1 . . 0,5 Stunden,
bei Probe 2 = Sslig 2 . . 2,0 Stunden,
bei Probe 3 = Sslig 3 . . 5,0 Stunden.

Weiterhin wurde ebenso wie bei den früher beschriebenen Dispergierungsversuchen verfahren. Die Ergebnisse sind in den Tabellen XIII, XIV, XV und in der Fig. 3 zusammengestellt. In letzterer ist auch die Dispergierungskurve für das Lignin von Junker eingezeichnet. Man bemerkt daraus die Übereinstimmung der Kurven für unser Sslig 3 mit jener für das Lignin von Junker, das während der gleichen Zeitdauer mit verdünnter Schwefelsäure behandelt worden war. Es ergibt sich also, daß eine Behandlung des Lignins mit siedender 4proz. Schwefelsäure die Dispergierbarkeit um einige p_H-Einheiten nach der alkalischen Seite

verschiebt, und zwar um so mehr, je länger diese Behandlung währt.

Tabelle XIII. Lignindispergierung als f (p_H) Sslig 1; 0,5 Stdn. mit 4 Proz. H_2SO_4 gekocht (0,114 g Lignin in 100 ccm).

Mäq NaOH absolut	Mäq NaOH pro g Lig.	Proz. Dispersierung	p_H
0,000	0,00	5,7	4,56
0,032	0,28	7,9	6,50
0,064	0,56	17,4	7,43
0,096	0,84	29,8	8,20
0,117	**1,03**	**36,9**	**8,38**
0,138	1,21	73,1	8,92
0,160	1,40	96,2	9,14
0,181	1,59	98,1	9,52
0,213	1,87	100,0	9,60

Tabelle XIV. Lignindispergierung als f (p_H) Sslig 2; 2,0 Stdn. mit 4 Proz. H_2SO_4 gekocht (0,092 g Lignin in 100 ccm).

0,000	0,00	2,8	4,83
0,032	0,35	11,2	6,84
0,064	0,70	19,6	7,47
0,096	1,04	28,0	8,48
0,117	**1.27**	**34,2**	**8,85**
0,160	1,74	96,8	9,76
0,202	2,20	100,0	10,38
0,224	2,44	100,0	10,63
0,320	3,48	100,0	11,38

Tabelle XV. Lignindispergierung als f (p_H) Sslig. 3; 5 Stdn. mit 4 Proz. H_2SO_4 gekocht (0,098 g Lignin in 100 ccm).

0,000	0,00	4,9	4,80
0,043	0,44	8,5	7,07
0,085	0,87	21,4	8,15
0,128	1,31	36,6	9,23
0,170	**1,73**	**47,6**	**9,87**
0,213	2,17	63,9	10,20
0,256	2,61	99,0	10,66
0,320	3,26	100,0	11,04

b) Langsame Oxydation des in verdünnter Natronlauge dispergierten Lignins durch Sauerstoff.

Mit diesen Versuchen wurde ein doppeltes Ziel verfolgt. Einerseits wollte man Ligninpräparate erhalten, die eine bekannte Sauerstoffanreicherung erlitten. An diesen Oxydationsprodukten sollten dann das Dispergierungsvermögen (siehe Abschnitt 1) und die Sorptionsverhältnisse (Abschnitt 4) studiert werden. Andererseits sollte die Bestimmung der Oxydationskinetik zur Erklärung des Schwefelsäureeinflusses auf das Lignin herangezogen werden.

Die von Junker angewandte Methodik (28, S. 238) gestattet zwar eine Lösung der ersten Frage, aber zur Ermittlung der Oxydationsgeschwindigkeit ist sie nicht völlig befriedigend; denn seine Versuchskolben enthielten noch eine gewisse Menge Luft, so daß der Sauerstoffpartialdruck über seiner Lösung im Laufe der Oxydation abnahm.

Die Versuchsanstellung war die folgende: in mit Stickstoff gefüllten 50 ccm-Kölbchen wurde je 1 g Lignin in 24 ccm n/4 Natronlauge (6 Milliäq.) gelöst. Darauf wurde mit sauerstofffreiem destilliertem Wasser — unter steter Erneuerung der N_2-Atmosphäre — auf 50 ccm aufgefüllt. Die Kölbchen wurden durch einen mit einem Dreiweghahn versehenen Gummistopfen hermetisch verschlossen und während 10 Tagen zur vollständigen Dispergierung des Lignins stehen gelassen. Die Kölbchen wurden darauf auf einer Schüttelscheibe mit einem Durchmesser von 40 ccm befestigt und durch Vakuumschläuche einerseits mit einer Wasserstrahlpumpe und andererseits mit einer mit reinem Sauerstoff gefüllten Bürette verbunden. Der Stickstoff wurde so verdrängt, daß abwechselnd und dreimal hintereinander innerhalb von 6 Minuten Verbindung mit der Wasserstrahlpumpe bzw. der Sauerstoffbürette hergestellt wurde. Dabei wurde darauf geachtet, daß der Sauerstoff nur so kurz wie möglich mit der ruhenden Lösung in Kontakt trat. Nachdem die Büretten frisch mit Sauerstoff gefüllt waren, wurden die Verbindungen zwischen Kölbchen und Büretten hergestellt. Sofort wurden die Menisken in den Büretten abgelesen und die Schüttelmaschine in Tätigkeit gesetzt. Die Zeit wird von diesem Moment an gerechnet.

Die Absperrflüssigkeit war mit Sauerstoff gesättigtes Wasser. Das Schütteln der Kölbchen wurde so reguliert, daß die bewegte Flüssigkeit gerade den unteren Teil des Halses der Kolben berührte. Dies wurde bei 60 Scheibenschwingungen von je 60° Drehwinkel pro Minute erreicht. Diese Frequenz wurde während des ganzen Versuches konstant gehalten. Die Temperatur des Versuchsraumes betrug 20 $\pm$ 0,2° C. Der Druck innerhalb der Apparatur wurde auf 723,1 $\pm$ 0,3 mm Hg, dem Barometerdruck bei Versuchsbeginn, konstant gehalten. Dies geschah durch wiederholte Einstellung des Wasserniveaus in der Bürette, um die Veränderungen des Barometerdruckes und die Abnahme der Sauerstoffmenge zufolge der Oxydation auszugleichen.

Die Genauigkeit der Volumenablesungen betrug $\pm$ 0,1 ccm. Die Menge des absorbierten Sauerstoffs wird in Milliatomen (1 MAt = 0,0160, g = 11,2 ccm bei Normalbedingungen von 760 mm Hg und 0° C) angegeben. Der Versuch dauerte 28 Tage.

(Die Resultate finden sich in Tabelle XVI und Fig. 4.)

Tabelle XVI. Sauerstoffaufnahme durch 1 g Lignin in alkalischer Lösung als Funktion der Zeit.

Zeit in Tagen		Urlig MAt O/g L		Sslig 1 MAt O/g L		Sslig 2 MAt O/g L		Sslig 3 MAt O/g L	
t	log t	y	log y	y	log y	y	log y	y	log y
0,0174	$\bar{2}$,241	0,94	$\bar{1}$,973	0,93	$\bar{1}$,969	0,94	$\bar{1}$,973	0,97	$\bar{1}$,987
0,0451	$\bar{2}$,653	1,27	0,104	1,29	0,111	1,30	0,114	1,33	0,124
0,1667	$\bar{1}$,222	1,82	0,260	1,89	0,277	1,91	0,281	1,95	0,240
0,250	$\bar{1}$,398	2,04	0,310	2,13	0,328	2,14	0,330	2,19	0,340
0,972	$\bar{1}$,988	2,20	0,505	3,31	0,520	3,36	0,526	3,45	0,538
2,00	0,301	4,10	0,613	4,25	0,628	4,31	0,634	4,40	0,643
3,00	0,477	4,72	0,674	4,88	0,688	4,95	0,695	5,05	0,703
4,00	0,602	5,18	0,714	5,33	0,727	5,42	0,734	5,56	0,745
5,00	0,699	5,48	0,739	5,67	0,754	5,80	0,763	5,95	0,775
7,00	0,845	6,17	0,790	6,27	0,797	6,42	0,808	6,63	0,822
8,00	0,903	6,41	0,807	6,49	0,812	6,65	0,823	6,93	0,840
9,00	0,954	6,64	0,822	6,71	0,827	6,89	0,838	7,13	0,853
11,00	1,041	7,08	0,850	7,13	0,853	7,31	0,864	7,60	0,880
12,00	1,079	7,25	0,860	7,28	0,862	7,48	0,874	7,79	0,892
14,00	1,146	7,59	0,880	7,59	0,880	7,82	0,893	8,16	0,912
15,00	1,176	7,75	0,889	7,74	0,889	7,98	0,902	8,35	0,922
16,00	1,204	7,90	0,898	7,88	0,897	8,14	0,911	8,52	0,930
17,00	1,230	8,06	0,906	8,01	0,904	8,29	0,919	8,69	0,939
19,00	1,279	8,34	0,921	8,27	0,918	8,60	0,935	9,01	0,954
23,00	1,362	8,83	0,946	8,72	0,941	9,11	0,960	9,59	0,982
25,00	1,398	9,04	0,956	8,94	0,951	9,32	0,969	9,82	0,992
28,00	1,447	9,38	0,972	9,22	0,965	9,19	0,986	10,22	1,009

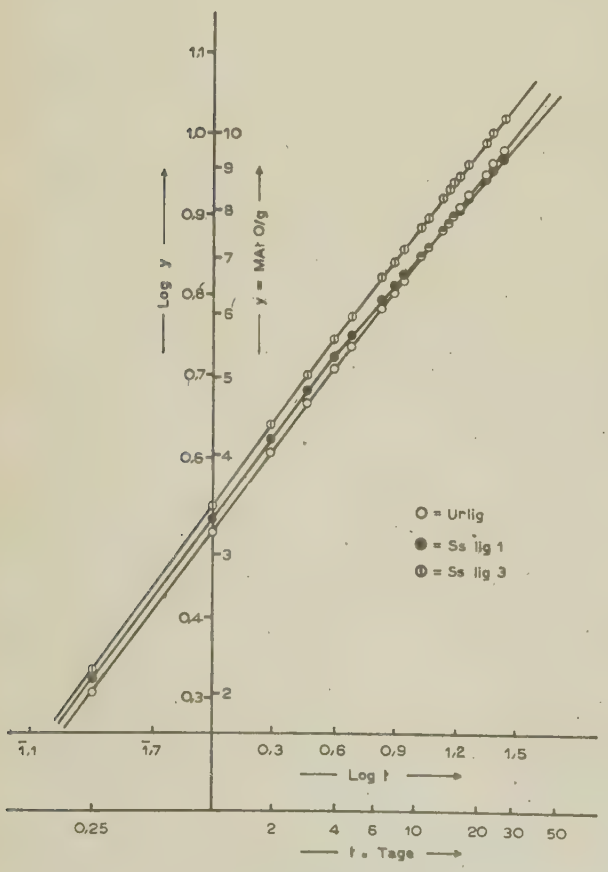


Fig. 4. (Siehe Tabelle XVI.)

Die in Funktion der Zeit aufgenommene Sauerstoffmenge ergibt beim logarithmischen Auftragen eine Gerade. Es gilt also formal folgende Beziehung:

$y = k \cdot t^n \quad \log y = \log k + n \cdot \log t,$

y = MAt Sauerstoff sorbiert pro 1 g Lignin,
t = Zeit in Tagen,
k und n sind Konstanten.

Nach Sorption von 6 MAt. Sauerstoff zeigt die Gerade einen Knick und verläuft mit kleinerem n linear weiter. Obwohl dieser Effekt klein ist, ist er sichergestellt und liegt außerhalb der Fehlergrenze.
n sinkt für Urlig um 9 Proz. des Anfangswertes,
n sinkt für Sslig 1 um 15 Proz. des Anfangswertes,
n sinkt für Sslig 2 um 10 Proz. des Anfangswertes.
n sinkt fûs Sslig 3 um 9 Proz. des Anfangswertes,

Die mit Schwefelsäure behandelten Lignine oxydieren sich deutlich stärker als das Urlig, und zwar um so mehr, je länger die Säurebehandlung gewährt hatte. Im dritten Teil dieser Arbeit soll auf die zwei letzten Punkte zurückgekommen werden.

In gleicher Weise wie bei diesem Versuch wurden auch oxydierte Ligninpräparate aus dem Urlig hergestellt. Entsprechend dem präparativen Zwecke wurden nur die Dimensionen der Apparatur größer gewählt. Beim gewünschten Oxydationsgrad wurde die Reaktion unterbrochen und die gelösten Lignine sofort in ver-

dünnter Salzsäure gefällt. Die Reinigung und Dialyse erfolgten wie gewohnt.

Es wurden drei Präparate hergestellt, die folgende Eigenschaften zeigen:

Tabelle XVII. Eigenschaften von oxydierten Ligninen.

Bezeichnung	O-Aufnahme pro g Lig. MAt O/g L.	Elementarzusammensetzung C Proz.	H Proz.	O Proz.	O/C Atomar	Methoxylgehalt Proz.	NaOH-Bindg bis p_H 7 Mäq/g L.
Urlig	0,00	64,30	5,46	30,24	0,35	13,22	0,88
Oxlig 1,94	1,94	63,12	5,43	31,45	0,37	13,15	1,19
Oxlig 3,90	3,90	61,99	5,56	32,45	0,39	13,08	1,49
Oxlig 6,80	6,80	61,20	5,27	33,53	0,41	12,32	1,95

Die Elementarzusammensetzung wurde im Mikrolaboratorium der E.T.H. bestimmt. Die NaOH-Bindung wurde nach der im folgenden Abschnitt beschriebenen Methode ermittelt (siehe auch Fig. 5).

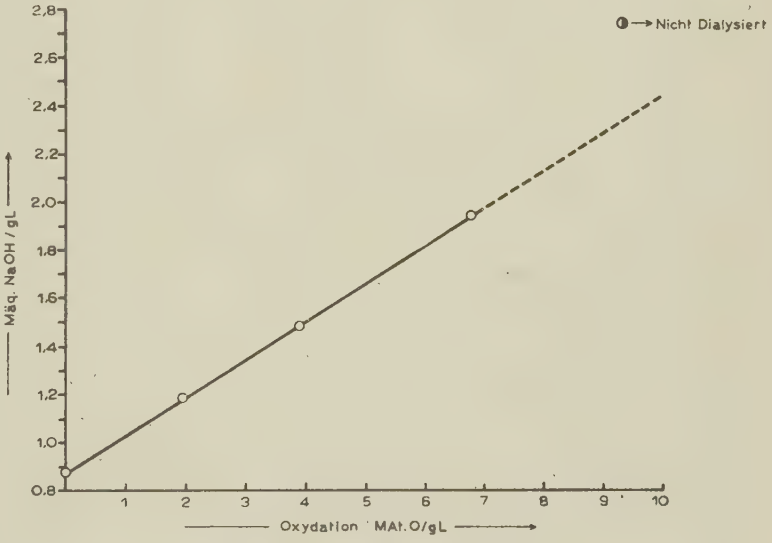


Fig. 5. (Siehe Tabelle XVIII.)
Titrationsazidität bis $p_H = 7$ der Lignine in Funktion ihres Oxydationsgrades.

c) Einfluß der Oxydation auf das Wasserbindungsvermögen der Lignin-präparate.

Es wurde schon von Pallmann (33) gezeigt, daß die Hydrophilie des Lignins mit der Oxydation ansteigt. Entsprechend nimmt, wie zu erwarten, auch das Wasserbindungsvermögen des pulverisierten Lignins zu. Es wurde folgende Methode angewendet [vgl. Hamdi (16)]. Je 1 g Lignin wurde auf dem Boden eines flachen Wägegläschens ausgebreitet. Dieses wurde bis zur Gewichtskonstanz in einen mit 10proz. Schwefelsäure (d = 1,066 bei 20° C, P_{H_2O} = 16,77 mm Hg) beschickten Exsikkator gegeben, der in einem dunklen Raum bei 20 ± 0,5° C aufgestellt war. Der Wassergehalt wurde durch Trocknung im Vakuum (0,02 mm Hg) bei 100° C bestimmt. Er ergab sich:

Urlig	Oxlig 1,94	Oxlig 3,90	Oxlig 6,80
Adsorbiertes Wasser in Prozenten der T. S.			
12,25	13,13	14,28	14,40

Der Einfluß der Oxydation auf das Wasserbindungsvermögen tritt klar zutage.

d) Adsorption von oxydierten Ligninen aus wässeriger, neutraler Lösung an Aluminiumoxyd.

Die Verbindung des Lignins mit den mineralischen Bestandteilen des Bodens ist ein wichtiger Faktor beim Aufbau der Humuskomplexe. Es erschien uns angebracht, diese Komplexbildung unter gut definierten Laboratoriumsbedingungen zu studieren. Wir haben als Adsorptionsmittel Aluminiumoxyd nach Brockmann gewählt. Die Glasröhrchen wurden damit gefüllt und wir ließen die wässerigen Ligninlösungen, die annähernd ein $p_H = 7$ besaßen, sehr langsam durchfließen.

Herstellung der Ligninlösungen: Es wurde ein Dreihalskolben verwendet. Durch eine Öffnung wurde eine Antimonelektrode eingeführt, durch die zweite ein KCl-Agar-Heber, der die Verbindung zur Vergleichselektrode (Kalomel) herstellte, und die dritte Öffnung diente zur Einführung von Flüssigkeit und eines Glasröhrchens, durch das ein rascher Stickstoffstrom hindurchgeschickt werden konnte, um sekundäre Oxydationen des Lignins zu verhindern. Es wurden pro Versuch 1,00 g Lignin in 24,0 ccm n/4 NaOH und 100 ccm Wasser gelöst. Durch allmähliche Zugabe von n/20 HCl und Wasser wurde ein p_H von 7,0 bei einem

Gesamtvolumen von nicht ganz 200 ccm eingestellt. Bis zur konstanten Einstellung des geforderten p_H-Wertes brauchte es 6 Stunden. Die vollkommen klare Lösung wurde darauf in einem 200-ccm-Kolben, der mit Stickstoff gefüllt war, umgegossen; dann wurde genau bis zur Marke aufgefüllt und hermetisch verschlossen.

Tabelle XVIII. Rücktitration mit HCl bis zu $p_H = 7$ der alkalischen Ligninlösungen.

	Mäq NaOH zur Neutralisation von je 1 g Lignin
Urlig	0,88
Oxlig 1,94	1,19
Oxlig 3,90	1,49
Oxlig 6,80	1,95
Oxlig 9,38 (nicht dialysiert)	2,76

Man bemerkt eine deutliche Parallelität zwischen dem Oxydationsgrad und der zur Neutralisation nötigen Laugenmenge. Oxlig 9,38 macht jedoch eine Ausnahme. Die relativ hohe Menge an Natronlauge ist hier darauf zurückzuführen, daß die Neutralisation sofort nach der Oxydation ausgeführt wurde. Es war leider nicht genügend Material für eine elektrodialytische Reinigung vorhanden. Es ist anzunehmen, daß bei der Oxydation saure Sekundärprodukte gebildet werden, wahrscheinlich organische Säuren.

Für die Adsorptions-Untersuchungen wurden folgende Proben verwendet: Urlig, Oxlig 1,94, Oxlig 6,80 und Oxlig 9,38.

Herstellung der Aluminiumoxyd-Säulen: Das Aluminiumoxyd nach Brockmann (Chromatographie) besitzt eine schwach alkalische Reaktion wegen des Kalziumoxydes, das zu seiner Aktivierung verwendet wird. Wir haben es deshalb mit destilliertem CO_2-gesättigtem Wasser gereinigt. Innerhalb von 24 Stunden ließen wir 20 Liter Wasser durch 100 g Aluminiumoxyd perkolieren. Danach hatte das Waschwasser ein p_H von 6. Jetzt wurde das Oxyd bei 110° C getrocknet. Wenn man es mehrere Stunden im Kontakt mit Wasser läßt, nimmt die Lösung ein p_H von 8 an.

Die Versuchsröhrchen hatten einen inneren Durchmesser von 12 mm, eine Länge von 20 cm und sie besaßen am oberen Teil ein angeschmolzenes, horizontales Glasröhrchen zur Einführung von Stickstoff. Der untere Teil war durch einen Kautschukstopfen verschlossen, der von einem Glashahn durchbohrt war. Über dem Stopfen befanden sich Glasperlen und Glaswolle, und dann erst folgte das Aluminiumoxyd. Auch der obere Teil war durch einen Kautschukstopfen abgeschlossen, der einen Tropftrichter zur Aufnahme der Ligninlösung trug. Die Glasröhrchen besaßen eine ccm-Graduierung. Die Röhrchen und der Tropftrichter wurden unter einem schwachen Stickstoffüberdruck gehalten. Zunächst wurde in die Röhrchen etwas Wasser gegeben und dann wurden je 5 g Aluminiumoxyd allmählich zugeschüttet. Dabei wurden mit einem Glasstab die Gasbläschen möglichst entfernt. Die Höhe der Oxydschicht betrug etwa 5 cm, sein Porenvolumen etwa 3,5 ccm. Das überstehende Wasser ließen wir so weit abfließen, daß gerade nur die Oxydschicht unter Wasser stand.

Perkolation und Bestimmung des sorbierten Lignins: Vorversuche zeigten, daß die Adsorption des Lignins sehr langsam erfolgt. Da es sehr schwierig war, die Durchflußgeschwindigkeit in allen Versuchen genau gleich einzustellen (nur einige Kubikzentimeter pro Tag), wurde die Perkolation diskontinuierlich vorgenommen. Es wurde innerhalb einer halben Stunde 1 ccm einlaufen gelassen und darauf ließ man die Lösung ohne Bewegung auf das Oxyd einwirken. Am ersten und zweiten Tag wurden je 3 ccm Ligninlösung zufließen gelassen, während der folgenden Tage stets nur je 1 ccm mit einer Unterbrechung am siebenten Tag. Im ganzen wurden innerhalb von 10 Tagen 13 ccm zugegeben. Nachdem 4 ccm durch die Apparatur durchgelaufen waren, konnte man im Perkolat beim Versuch mit dem Urlig das Lignin nachweisen. Beim Oxlig 1,94 passierte das Lignin erst nach einem Durchfluß von 9 ccm. Der Versuch wurde abgebrochen, nachdem auch bei den beiden letzten Proben das Lignin im Perkolat zu erscheinen begann. Die Oxydschichten wurden darauf durch Perkolation mit 10 ccm Wasser gespült und dann mit einem Glasstab aus den Röhrchen gestoßen. Dabei wurden direkt beim Austreten der Masse einzelne Scheibchen über Wägegläschen, in die sie fielen, abgeschnitten. Das Gewicht jedes Scheibchens wurde nach Trocknung bei 110° C und der Gehalt an Lignin durch Permanganattitration bestimmt. Diese Titration erfolgte in gleicher Weise wie bei den Dispergierungsversuchen. Zum Unterschied muß man nur hier das Kölbchen während des Erhitzens mit Permanganat öfters durchschütteln und mindestens die doppelte Menge Permanganat verwenden, als zur völligen Oxydation nötig ist. Anderenfalls erhält man keine vollständige Oxydation des adsorbierten Lignins. Das Aluminiumoxydpulver muß am Ende der Titration reinweiß sein.

In Tabelle XIX und Fig. 6 wird die Summe des Lignins, das oberhalb jeder Höhe der Aluminiumoxydschicht adsorbiert wurde, bestimmt. Die Länge der Schicht wird in Gramm Alu-

Tabelle XIX. Adsorption der ursprünglichen und oxydierten Lignine in wässeriger Lösung von $p_H = 7$ an Aluminiumoxyd.

Schicht Nr.	Gew. d. Schichten Einzeln g	Gew. d. Schichten Summe g	Sorbiertes Lignin Einzeln mg	Sorbiertes Lignin Summe mg
Säule Nr. 1. Unoxydiertes Lignin				
1	0,311	0,311	9,5	9,5
2	0,897	1,208	13,0	22,5
3	0,572	1,780	6,8	29,3
4	1,049	2,829	10,0	39,3
5	0,989	3,818	8,0	47,3
6	0,872	4,690	7,2	54,5
Säule Nr. 2. Oxlig 1,94				
1	0,538	0,538	17,2	17,2
2	0,769	1,307	13,4	30,6
3	0,569	1,876	8,3	38,9
4	0,737	2,613	8,7	47,6
5	1,228	3,841	9,0	56,6
6	0,746	4,587	5,1	61,7
Säule Nr. 3. Oxlig 6,80				
1	0,630	0,630	20,1	20,1
2	0,764	1,394	14,8	34,9
2	0,664	2,058	12,7	47,6
4	0,517	2,575	6,0	53,6
5	0,739	3,314	5,7	59,3
6	0,681	3,995	3,2	62,5
7	0,609	4,604	2,0	64,5
Säule Nr. 4. Oxlig 9,38				
1	0,523	0,523	17,6	17,6
2	0,735	1,258	17,1	34,7
3	0,596	1,854	10,6	45,3
4	0,704	2,558	10,0	55,3
5	0,698	3,256	4,8	60,1
6	0,828	4,084	3,3	63,4
7	0,606	4,690	1,4	64,8

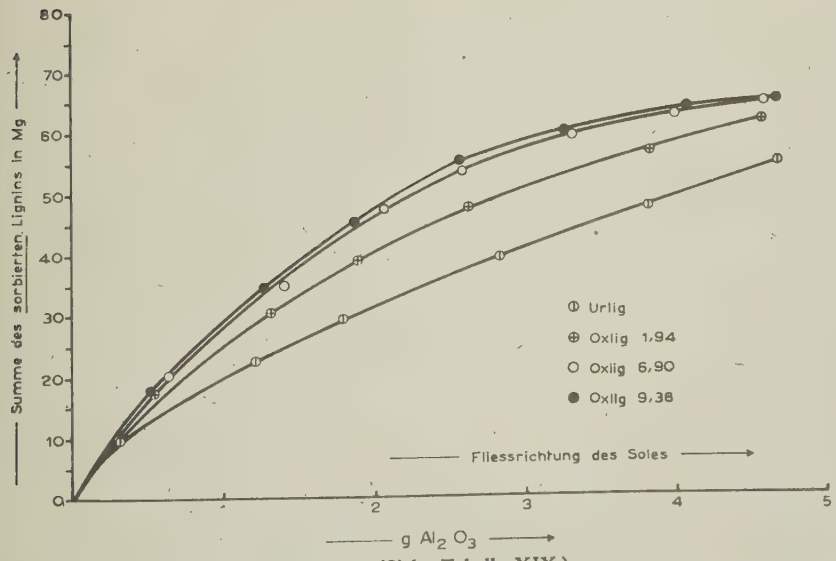


Fig. 6. (Siehe Tabelle XIX.)
Adsorption der Lignine in wässeriger Lösung von $p_H = 7$ an Aluminiumoxyd.

miniumoxyd ausgedrückt. Die Reihenfolge entspricht der Richtung der Perkolation von oben nach unten.

Wie erwartet, war die Adsorption des oxydierten Lignins deutlich stärker als die des Urlig. Es ist dies dem sauren Charakter des oxydierten Lignins zuzuschreiben, das daher eine größere Neigung zur Fixierung auf der basischen Oberfläche des Aluminiumoxyds hat. Die Unterschiede in den Adsorptionsbeträgen sind aber nicht sehr groß. Wahrscheinlich wird das niederoxydierte Urlig leichter an der basischen Grenzfläche koaguliert und mechanisch im Al_2O_3-Filter eingelagert. Das hydrophilere und saurere Oxlig ist koagulationsunempfindlicher, wird aber durch die höhere Zahl saurer Radikale intensiver gebunden und sorptiv mit der Al_2O_3-Grenzfläche verankert. Die entsprechenden Versuche sind vorgesehen. Auffallend ist, daß Oxlig 6,80 und Oxlig 9,38 gleich kräftig adsorbiert wurden. Wir glauben, dies dem Umstand zuschreiben zu dürfen, daß die Außenoberflächen beider Lignine den gleichen Gehalt an sauren Gruppen besitzen. Der höhere Oxydationsgrad von Oxlig 9,38 käme danach nur durch den stärker veränderten Zustand der Innenoberflächen zum Ausdruck, der jedoch bei der Adsorption keine Rolle spielt. Später soll darauf zurückgekommen werden.

e) Adsorption von Lignin aus seiner Lösung in Dioxan an Aluminiumoxyd.

Es erschien uns interessant zu untersuchen, ob das Lignin durch Adsorption an basischen Oberflächen verändert wird und ob es vielleicht auf diese Weise gelingen würde, den Ligninkomplex an der Grenzfläche zu zersetzen.

Apparatur: Zur Adsorption wurde ein Chromatographierohr von 40 cm Länge und 2,4 cm Durchmesser mit einer eingeschliffenen Vorlage mit Hahn verwendet. Die Vorlage wurde unterhalb einer Siebplatte mit dichtgepackter Glaswolle gefüllt.

Nach Einfüllen mit Dioxan bis zu einer Höhe von 20 cm wurden 80 g Aluminiumoxyd nach Brockmann in kleinen Portionen unter stetigem Klopfen des Rohres zugegeben.

Das Aluminiumoxyd hat ein Schüttvolumen von 88 ccm und verdrängt 23 ccm Dioxan. Das Porenvolumen der Säule ist also 65 ccm. Die Höhe der Aluminiumoxydschicht betrug ca. 20 cm. Sie wurde mit einem Filterpapier und einer Siebplatte zugedeckt.

Perkolation: Die Aluminiumoxydschicht war am Anfang völlig mit Dioxan gefüllt, sie wurde mit 40 ccm einer Dioxanlösung, die 5 g Urlig enthielt, überschichtet. Durch Öffnen des unteren Hahnes wurde dann die Lignin-lösung in die Schicht fließen gelassen, bis der Meniskus den oberen Rand des Aluminiumoxyds eben erreicht hatte. Es wurden dann noch 25 ccm reines Dioxan zugegeben, fließen gelassen und von diesem Moment an die Eluate betrachtet. Jedes Eluat betrug entsprechend dem Porenvolumen des Aluminiumoxyds 65 ccm. Die Flüssigkeit wurde stets ohne Druck fließen gelassen; für ein Eluat brauchte es dazu 50 bis 60 Minuten. Es wurde besonders darauf geachtet, daß die obere Schicht des Aluminiumoxyds mit Lösungsmittel bedeckt war.

Es wurde zuerst mit reinem Dioxan, nachher mit Dioxan, das mit der Zeit steigende Mengen Methylalkohol enthielt, und zum Schluß mit reinem Methylalkohol eluiert (siehe Tabelle XX). Mit jedem Lösungsmittel wurde soweit eluiert, bis keine merkbaren Mengen Substanz aus der Säule mehr herauszulösen waren. Es wurden in 4 Wochen 57mal eluiert, in der Regel täglich zweimal, bis mit reinem Methanol keine Substanz mehr herauszulösen war. Die Säule wurde darauf zwei Monate unter Methanol stehen gelassen und noch einmal eluiert, was ca. 20 mg Substanz lieferte.

Die Eluate wurden durch Destillation unter vermindertem Druck bei 40—45° C vom Lösungsmittel bis zur dickflüssigen Konsistenz befreit, der Rückstand unter Rühren mit Äther versetzt, der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Ätherlösung wurde im Scheidetrichter mit Wasser vom Dioxan befreit, über Natriumsulfat getrocknet, der Äther zum größten Teil auf dem Wasserbad abdestilliert und zum Schluß 15 Tage lang bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator weitergetrocknet.

Die Elution mit reinem Dioxan: In den ersten Tropfen des ersten Eluates finden sich schon reichliche Mengen Substanz. Vorversuche hatten gezeigt, daß diese Erscheinung von der Menge des Aluminiumoxyds unabhängig ist; es scheint also, daß ein Teil des Lignins nur sehr schwach sorbiert wird. In den folgenden Eluaten wächst die Menge der extrahierten Stoffe fast proportional mit der durchflossenen Dioxanmenge. Die unadsorbierten Stoffe betrugen ca. 0,20 g = 4 Proz. des Lignins. Es wurde mit Dioxan 12mal eluiert. Die eluierten Stoffe betrugen 22,6 Proz. des gesamten Lignins, davon sind erstaunlicherweise 21,4 Proz. ätherlöslich geworden; Urlig ist an sich ätherunlöslich.

Die Ätherlöslichkeit nimmt langsam beim längeren Stehen der ätherischen Lösungen ab, sehr rasch sinkt die beobachtete Ätherlöslichkeit beim zu weiten Eindampfen der Lösung, obwohl die Wasserbadtemperatur nie 50° C überstieg.

Am Schluß der Dioxandestillation wurde ein starker Formaldehydgeruch, besonders bei den ersten Fraktionen, festgestellt. Die frischen Eluate riechen auf dem Spatel nach Verdunsten

Tabelle XX. Adsorption des in Dioxan gelösten Lignins an Aluminiumoxyd. Mengen der eluierten Stoffe.

Eluat Nr.	Eluierungsmittel	Ätherlösliche Stoffe g	Summe der ätherlösl. Stoffe g	Ätherunlösl. Stoffe g	Summe der ätherunlösl. Stoffe g	Summe der ges. elu. Stoffe g
1	Dioxan	0,280	0,280	0,036	0,036	0,316
2	,,	0,116	0,396	0,007	0,043	0,439
3—4	,,	0,227	0,623	0,005	0,048	0,671
5—6	,,	0,207	0,830	0,005	0,053	0,883
7—12	,,	0,240	1,070	0,007	0,060	1,130
13—15	Diox + 10% Methanol	0,214	1,284	0,086	0,146	1,430
16—22	Diox + 20% Methanol	0,120	1,404	0,057	0,203	1,607
23—30	Diox + 40% Methanol	0,040	1,444	0,028	0,231	1,675
31—39	Diox + 65% Methanol	0,010	1,454	0,055	0,286	1,740
39—42	Diox + 85% Methanol	—	1,454	0,021	0,307	1,761
43—50	100% Methanol	—	1,454	0,097	0,404	1,858
50—57	100% Methanol	—	1,454	0,061	0,465	1,919

Insgesamt wurden also erhalten:

Ätherunlösliche Stoffe: 0,465 g = 9,3 Proz. des verwendeten Lignins
Ätherlösliche Stoffe: 1,454 g = 29,1 Proz. des verwendeten Lignins

Total der eluierten Stoffe: 1,919 g = 38,4 Proz. des verwendeten Lignins

des Dioxans stark nach Vanillin, der Geruch verschwindet aber beim Altern oder zu weitem Eindampfen der Lösung.

Die große Menge der ätherlöslichen Stoffe sowie die Anwesenheit niedermolekularer Aldehyde lassen schließen, daß ein Abbau des Ligninkomplexes an der basischen Oberfläche stattgefunden hat. Selbst langfristige Soxhletextraktion des feingepulverten Lignins mit Äther löst nur winzige Mengen ätherlöslicher Stoffe. Es wurde auch zum Vergleich hochdisperses Lignin im alkalischen Medium wie folgt mit Äther extrahiert: 25 g Urlig wurden in 400 ccm NaOH n/4 gelöst und im Perforator 10 Tage lang mit Äther erschöpfend extrahiert. Es wurden 0,7 g harzähnlicher Substanz erhalten, was 2,8 Proz. des Lignins entspricht. Die erhaltene Menge ist trotz der hohen Dispersität des Lignins und der Möglichkeit einer Hydrolyse in NaOH im Vergleich zu der im Hauptversuch an Al_2O_3 erhaltenen Quantität ätherlöslicher Stoffe sehr klein.

Die Elution mit Dioxan und Methanol wachsender Konzentration: Charakteristisch ist, daß die Mengen der ätherunlöslichen Stoffe zu-, die der löslichen abnehmen. Vom 30. Eluat an (65 Proz. Methanol und mehr) sind keine bedeutenden Mengen ätherlöslicher Stoffe mehr herauszulösen. Am Schluß der Analyse blieben 60 Proz. des Lignins sehr fest am Aluminiumoxyd gebunden.

Während der ganzen chromatographischen Analyse wurden keine gefärbten Ringe im Rohr beobachtet. Die dunkelbraune Farbe oben ging ganz kontinuierlich nach unten in hellbraun über.

Die Anwendung der Chromatographie in der Ligninchemie stößt bei Verwendung von Al_2O_3 auf Schwierigkeiten. Die Eigenschaften der eluierten Fraktionen variieren kontinuierlich und die Anzahl der isolierten Fraktionen ist eine völlig willkürliche. Das Lignin wird jedoch durch das Aluminiumoxyd (bei Dioxangegenwart) verändert. Zum Teil findet sogar eine weitgehende Sprengung des Ligninkomplexes an der basischen Oberfläche statt. Dies ergibt sich aus der überraschenden Ätherlöslichkeit der eluierten Stoffe. 60 Proz. des Lignins werden vom Aluminiumoxyd festgebunden. Vielleicht ist auch dieser adsorbierte Anteil bereits abgebaut. Die Zersetzungsprodukte neigen stark zur Wiederkondensation, wie das Altern der eingedunsteten Eluate zeigt.

Dieser Abbau des Lignins an Aluminiumoxyd könnte wohl gute Dienste bei der Erforschung der Ligninbausteine und -abkömmlinge leisten.

f) Bestimmung der Dialysekoeffizienten von Ligninen verschiedener Vorbehandlung, die teils in Dioxan und teils in verdünnter Natronlauge dispergiert sind.

1. Theoretisches.

Es besteht eine große Literatur über das „Molekulargewicht" verschiedener Lignine [vgl. Junker (28)]. Nach den heutigen Anschauungen über das Lignin verliert jedoch, wie bereits betont, diese Bezeichnung ihren sonst wohldefinierten Sinn. Trotzdem erscheint es wichtig, die Teilchengröße (Mizelle) unserer Lignine zu kennen. Dabei interessiert vor allem die relative Mizellengröße der verschieden vorbehandelten Ligninpräparate. Das Ziel der folgenden Messungen war, den Einfluß der Vorgeschichte auf den Dispergierungszustand und die Teilchengröße zu studieren. Für diesen Zweck erschien die von Brintzinger eingeführte Dialysenmethode am geeignetsten (4), die von Jander und Spandau (26, 27) und von Spandau und Gross (38) weiter entwickelt wurde. Schwabe und Hasner (40) haben diese Methodik bei Lignosulfonsäuren mit Erfolg angewendet.

Die Lösung ist durch eine Membran vom reinen Lösungsmittel getrennt. Die Anfangskonzentration c_0 nimmt, wenn c_t die Konzentration zur Zeit t bedeutet, nach folgender Beziehung ab:

$$c_t = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

oder

$$\lambda = \frac{\log c_0 - \log c_t}{\log e \cdot t},$$

λ (= Dialysekoeffizient) hängt von der Apparatur, der Membran, Temperatur, Viskosität des Lösungsmittels und schließlich vom Molekulargewicht des gelösten Stoffes, der dialysiert, ab. λ ist daher ein Maß für das Molekulargewicht M der gelösten Substanz, wenn alle übrigen Faktoren konstant gehalten werden. Es gilt auch hier, in Analogie zu der Gleichung von Riecke für die freie Diffusion, folgende Beziehung:

$$\lambda \sqrt{M} = K = \text{konstant}.$$

Diese Beziehung gilt jedoch nur genau für eine Serie von Verbindungen, die untereinander in bezug auf Konstitution und Molekülform ähnlich sind. Die obige Beziehung, die folgendermaßen umgeformt werden kann, soll daher nur zwischen ähnlich gebauten Verbindungen Anwendung finden:

$$\lambda_1 \sqrt{M_1} = \lambda_2 \sqrt{M_2}.$$

Man kann das unbekannte Molekulargewicht M_1 einer Substanz aus der Dialyse bestimmen, wenn man die gleiche Apparatur mit einer ähnlich gebauten Verbindung bekannten Molekulargewichts M_2 eicht. Brintzinger verwendet

Cellophanmembran, Jander und Spandau empfehlen jedoch „Cellamembranen", die größere Poren besitzen und daher auch größere Moleküle leicht passieren lassen.

Die Methode ist außerdem nur bei sehr verdünnten Lösungen anwendbar; sonst auch durch osmotische Erscheinungen, die die Dialyse überlagern, eine Änderung der Konzentration hervorgerufen. Man kann die Dialyse sowohl für Ionen als auch für undissoziierte Moleküle verwenden.

Beim Arbeiten mit angströmdispersen Ionen ist es erforderlich, um eine elektrostatische Assoziation zwischen den Teilchen zu verunmöglichen, zum Lösungsmittel einen geeigneten Fremdelektrolyt in einer Konzentration, die die des zu untersuchenden Stoffes mindestens zehnmal übertrifft, zuzusetzen. Endlich sei noch betont, daß es unerläßlich ist, die Lösung in der Dialysezelle und das Lösungsmittel in der Wanne ständig in Bewegung zu halten, damit keine Konzentrationsverschiebungen in der Nähe der Membran auftreten. Dieses Rühren muß stets mit genau gleicher Geschwindigkeit erfolgen.

2. Apparatur (siehe Fig. 7 und 8).

Im großen und ganzen entspricht unsere Anordnung der von Brintzinger und Jander und Spandau. Der wichtigste Unterschied, außer einigen Verbesserungen in der Konstruktion, ist, daß wir mit einem organischen Lösungsmittel, dem Dioxan, arbeiten und daß das Lösungsmittel in der Wanne ständig durch ununterbrochene Destillation erneuert wird. Dieses Vorgehen bietet den Vorteil, ein Arbeiten ohne Unterbrechung zur Erneuerung des Lösungsmittels und zum Aufwärmen bis zur gewünschten Temperatur zu gestatten. Bei den Messungen in verdünnter wässeriger Natronlauge war diese Vorrichtung natürlich nicht brauchbar. Hier wurde statt dessen ein Heber zum Nachfüllen, der zu einer Flasche mit 50 Liter Lösungsmittel führte, und ein Heber zum Leeren verwendet. So konnte das Lösungsmittel zwischen zwei Messungen rasch erneuert werden.

Die Glaswanne W_1 mit den Dimensionen 24,0 · 14,5 · 15,0 cm ruhte auf einem Holzkreuz *Hk* in einer größeren Glaswanne W_2. Der Raum zwischen den beiden Wannen (Abstand etwa 3 cm) wurde mit Glaswolle gefüllt. Dabei wurden

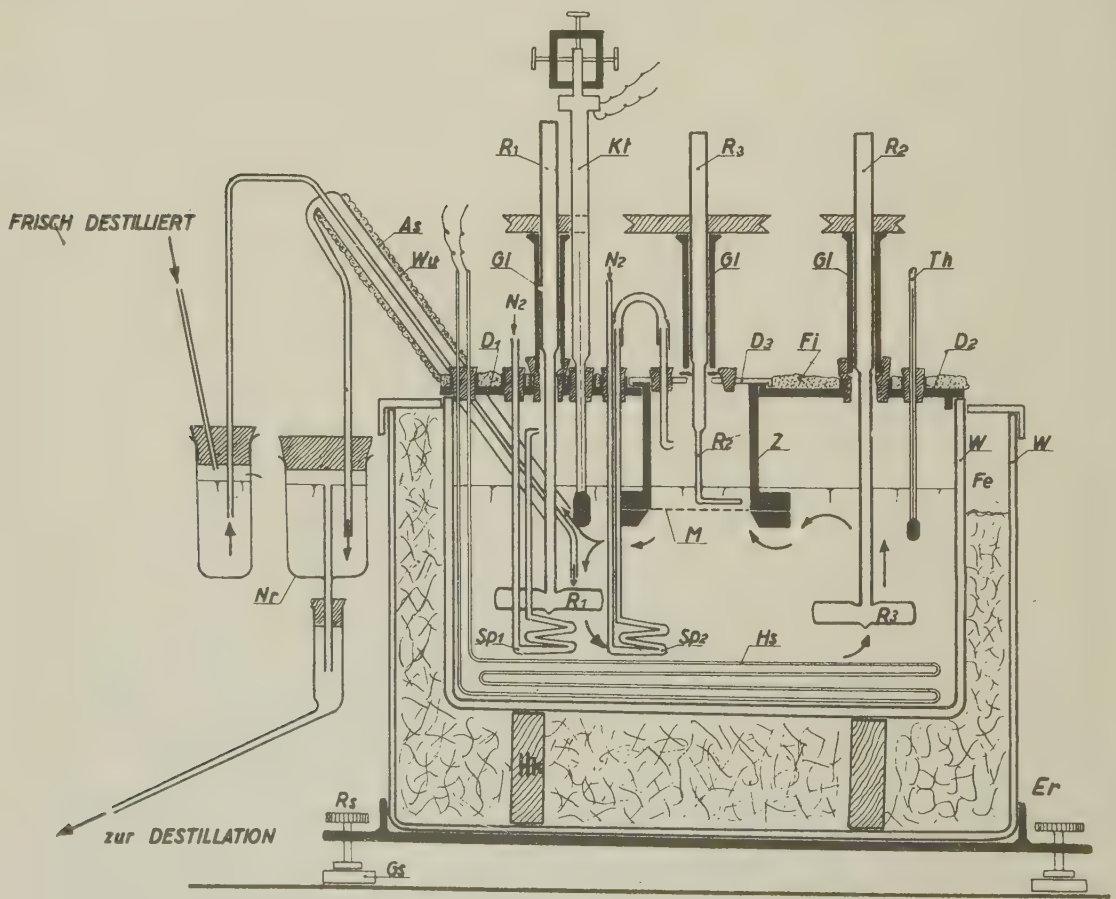


Fig. 7. Apparat zur Bestimmung von Dialysekoeffizienten. (Erklärungen im Text.)

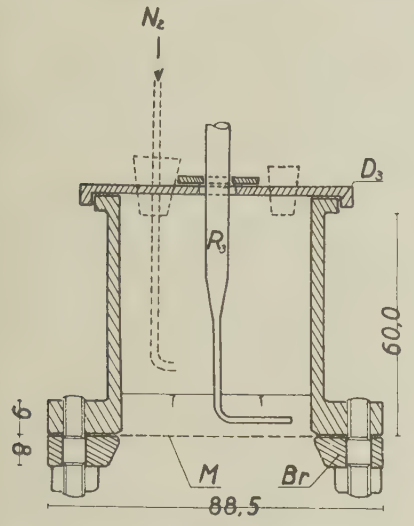


Fig. 8. Dialysierzelle. (Erklärungen im Text.)

aber drei Fensterchen *Fe* so ausgespart, daß ein genaues Ablesen des Flüssigkeitstandes in der inneren Wanne mit Hilfe von drei befestigten Maßstäben möglich war. Die äußere Wanne W_2 ruhte in einem Eisenrahmen *Er*, der unten mit drei Regulierschrauben *Rs* versehen war, um eine genau horizontale Lagerung des Apparates zu gewährleisten. Gummischeibchen *Gs* unter den Schrauben sollten verhindern, daß sich die Schwingungen des Motors auf die Apparatur übertrugen. Die Wanne W_1 konnte durch einen Deckel aus zwei Teilen, D_1 und D_2, geschlossen werden. Dieser Deckel lag dem polierten Rand der Wanne genau auf; die beiden Deckelteile wurden durch Stifte fixiert. Der Deckel bestand aus vernickeltem Messing und besaß verschiedene Öffnungen mit Stopfen, die zur Aufnahme der Geräte, die in die Flüssigkeit zu tauchen hatten, geeignet waren. Über dem Deckel war ein Filz *Fl* von 1 cm Dicke angebracht.

Die Dialysierzelle *Z* bestand aus vergoldetem Stahl. Sie paßte genau in zwei halbkreisförmige Ausschnitte der beiden Deckelhälften. Ihre Größe und die Art der Befestigung der Membran ergeben sich aus der Fig. 8. Der Befestigungsring Br war so genau der Zelle angepaßt, daß es keines weiteren Hilfsmittels zur völlig dichten Einspannung der Membran zwischen Ring und Zelle bedurfte. Die Oberfläche der Membran betrug 20 qcm. Zum Schließen der Zelle diente ein Deckel D_3 aus vernickeltem Stahl, der drei Öffnungen zur Einführung des Rührers, zum Einleiten von Stickstoff und zum Abpipettieren der Proben besaß.

Zum Rühren der Flüssigkeit in der Wanne W_1 dienten zwei Glaspropeller R_1 und R_2 von Schott u. Gen., Jena; sie drehten sich in polierten Glaslagern *Gl* in entgegengesetzter Richtung, um in der Wanne eine Strömung zu erzeugen, die annähernd der in der Fig. 1 durch Pfeile angegebenen entspricht. Der Rührer R_3 in der Dialysierzelle war ebenso konstruiert; an Stelle des Propellers besaß er nur einen Glashaken, dessen rechtwinklig abgebogener Teil 2 mm dick und 2 cm lang war. Die drei Rührer wurden von der gleichen endlosen Antriebssaite angetrieben. Die Antriebssaite bestand aus mit Riemenwachs getränkter Baumwolle, sie wurde von einem Synchronmotor angetrieben und mit einem gefederten Spanner stets gleich stark gespannt. Zur Verminderung der Motorgeschwindigkeit wurde zwischen Motor und Seilantrieb ein Schraubengetriebe eingeschaltet. Zur Milderung der Schwingungen ruhte der Motor auf Gummi. Die Rotationsgeschwindigkeit der Rührer betrug 144 Touren/Min. in der Wanne und 72 Touren/Min. in der Zelle.

Die Erneuerung des Lösungsmittels in der Wanne wurde durch einen Doppelheber *Wu*, der als Wärmeumtauscher arbeitete und mit Asbest *As* isoliert wurde, gewährleistet. Durch den inneren Heber floß das frische Lösungsmittel etwas über dem Propeller R_1 in die Wanne, während die gebrauchte Flüssigkeit durch den äußeren Heber floß, den Niveauregulator *Nr* passierte, um in den Destillierkolben, der in einem elektrisch geheizten Ölbad stand, zu gelangen. Das Niveau konnte auf einen Bruchteil eines Millimeter genau eingestellt werden. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug 2 Liter pro Stunde.

Die Erwärmung wurde durch eine die Wanne zweimal durchlaufende Heizspirale *Hs* erreicht, die dadurch hergestellt wurde, daß ein Glasrohr von 1,5 m Länge und 3 mm Durchmesser in der gewünschten Form gebogen wurde. Vor dem Biegen wurde ein Chromnickeldraht durch das Glasrohr gezogen. Der elektrische Widerstand des Drahtes betrug 50 Ohm. Maximal hielt er 50 Watt aus. Der Heizkörper war in einem Stromkreis in Serie mit einem festen Widerstand von 60 Ohm, einem variablen von maximal 200 Ohm und einem Relais, das durch das Kontaktthermometer *Kt* gesteuert wurde, eingeschaltet. Als Stromquelle diente das Stadtnetz von 110 Volt. Mit Hilfe des Regulierwiderstandes wurde die Stromstärke so eingestellt, daß der Heizkörper fast kontinuierlich in Betrieb war. Ein Thermometer *Th* mit einer Einteilung von $^1/_{20}$ Grad gestattete die Temperatur in der Wanne genau abzulesen. Die festgestellten Temperaturschwankungen überstiegen niemals $\pm 0{,}02^0$ C.

Zur Verhinderung von Oxydationen während der Messung befanden sich die Wanne und die

Dialysierzelle in Stickstoffatmosphäre. Der in konzentrierter Kalilauge gewaschene Stickstoff N_2 wurde in einer Waschflasche mit dem Lösungsmittel gesättigt und dann zum Aufwärmen durch die Glasspiralen Sp_1 und Sp_2 geschickt.

Alle Hilfsbestandteile wurden durch Stativklammern an einem soliden Gerüst aus Eisenstäben fixiert.

Das Füllen der Dialysierzelle gestaltete sich einfach. Man entfernte den Rührer R_3 und den Deckel D_3 der Zelle, darauf nahm man gleichzeitig die Deckelhälfte D_2 und den Rührer R_2 weg. Jetzt ließ sich die Zelle Z herausnehmen, leeren und von neuem füllen. Das Wiedereinsetzen der Zelle erfolgte in umgekehrter Reihenfolge, dabei wurde die Zelle in schräger Richtung eingeführt, damit keine Gasblasen sich unterhalb der Membran festsetzten. Alle diese Manipulationen nahmen ca. fünf Minuten in Anspruch. Die Zelle enthielt 20 ccm Lösung. Da die Membran eine Oberfläche von 20 qcm besaß, betrug die spezifische Dialysieroberfläche 1. Das Flüssigkeitsniveau innerhalb der Zelle war auf Bruchteile eines Millimeters genau das gleiche wie in der Wanne, um jede Filtration durch die Membran zu verhindern.

Die Wanne W_1 enthielt 3,1 Liter Lösungsmittel. Das Verhältnis der Flüssigkeitsvolumina von Dialysierzelle und Wanne betrug also 1:155. Die Konzentration des Gelösten in der Wanne blieb damit praktisch gleich Null.

Es wurden Cella „Grob"-Membranen verwendet, und zwar die mit den größten Poren. Es ist erforderlich, die Membranen vor Gebrauch mindestens 24 Stunden in Dioxan zu tauchen. Dabei kommt es zu einer geringen Schrumpfung, die auch die Porengröße verändert. Bei den Messungen in verdünnter Natronlauge genügte ein halbstündiges Tränken.

3. Messungen in Dioxan.

Es wurden stets je 0,5 g Lignin in 100 ccm Dioxan aufgelöst. Versuche mit 0,2 g Lignin in 100 ccm lieferten die genau gleichen Dialysekoeffizienten. Die von Schwabe und Hasner (40) angegebenen Unregelmäßigkeiten ließen sich nicht feststellen. 20 ccm Lösung wurden in die herausgenommene Zelle gegeben, die Zelle sofort wieder in den Apparat montiert und die Rührer in Tätigkeit gesetzt. Nachdem sich die Membran ins Gleichgewicht gesetzt hatte — meist nach einer Stunde —, wurde mit einer Präzisionsmikropipette 0,50 ccm entnommen und in einen Erlenmeyer von 100 ccm zur Bestimmung von c_0 entleert. c_t wurde bestimmt, wenn sich die Anfangskonzentration auf die Hälfte oder ein Drittel vermindert hatte. Dies war je nach den Ligninen nach 3 bis 6 Stunden der Fall. Die Ligninkonzentration wurde durch Titration mit n/50 Permanganat ermittelt. Diese Methode erwies sich als die genaueste. Dreimal hintereinander wurden die abpipettierten Proben, zu denen stets 5 ccm Wasser zugesetzt wurden, zur Entfernung des Dioxans auf dem siedenden Wasserbad zur Trockene eingedampft. Dabei wurden die gebildeten Dämpfe mit Hilfe eines Glasröhrchens, das in den Erlenmeyer geführt wurde, abgesaugt. Der Rückstand wurde durch drei Tropfen n/4 Natronlauge dispergiert und darauf mit 5 ccm 4 n Schwefelsäure und 30,0 ccm n/50 Kaliumpermanganat versetzt.

Die Kölbchen wurden hierauf genau $^1/_4$ Stunde auf dem siedenden Wasserbad stehen gelassen. Darauf wurde das gebildete Mangandioxyd durch Zugabe von 30,0 ccm n/50 Natriumoxalat aufgelöst. Jetzt wurde die Lösung während einer Minute erwärmt und dann mit n/50 Permanganat titriert, bis die Rosafärbung während zwei Minuten bestehen blieb. Vorversuche haben gezeigt, daß nach der angewandten Methode eine genaue Proportionalität zwischen der vorgelegten Ligninmenge und der nötigen Menge an Permanganat besteht. Durch die Eindampfungen werden also keine Fehler hervorgerufen. Dies war jedoch bei Aspirin, das wir als Eichsubstanz wegen seiner geringen Flüchtigkeit und seiner dem Lignin vergleichbaren Grundkonstitution wählten, nicht der Fall. Hier mußten wir das Dioxan und das Wasser bei vermindertem Druck, so daß die Temperatur zur Vermeidung einer Verseifung des Aspirins 35° C nicht überstieg, abdestillieren. Diese abgeänderte Methode erwies sich dann als geeignet.

Die Temperatur der Wanne wurde auf $20{,}00 \pm 0{,}02°$ eingestellt. Für jede Versuchsserie wurde der Dialysekoeffizient des Urlig wiederholt zwischen den Bestimmungen an den anderen Präparaten bestimmt, um zu prüfen, ob die Membrankonstante unverändert geblieben war. Dies war auch innerhalb der der Methodik anhaftenden Meßgenauigkeit der Fall. Es wurden keine Werte, die mehr als $\pm$ 3 Proz. vom Mittelwert entfernt waren, festgestellt. Der Dialysekoeffizient des Urlig wurde ein für allemal durch Vergleich mit dem dreimal bestimmten Dialysekoeffizienten des Aspirins festgelegt. Da, wie bereits gesagt, die Konzentrationsbestimmung beim Aspirin einige Schwierigkeiten macht, wurde das Urlig als Vergleichssubstanz gewählt. Jeder Dialysekoeffizient wurde dreimal bestimmt, dabei wurde die Dialysezeit für die Lignine zwischen 3 und 6 Stunden und für das Aspirin zwischen 1 und 1,5 Stunden variiert. Die Dialysekoeffizienten schwankten innerhalb der Fehlergrenzen der Methode. Es scheint also, daß die Lignine in Dioxan weit-

Tabelle XXI. Dialysekoeffizienten der in Dioxan gelösten Lignine (1. Serie).

Versuch Nr.	Dialysierter Stoff	Dauer der Dialyse in Stdn.	Dialysekoeffizient λ	λ Mittel	Mizellgewicht
1	Urlig	3,75	0,128		
6	,,	5,27	0,126	0,127	2330
9	,,	3,49	0,126		
2	Sslig 3	3,00	0,082		
3	,,	6,00	0,083	0,083	5500
4	,,	4,20	0,085		
5	Sslig 1	4,15	0,108		
7	,,	3,00	0,105	0,105	3400
8	,,	5,05	0,103		
10	F_1 IV	5,10	0,102		
11	,,	4,00	0,105	0,103	3500
12	,,	3,90	0,102		
16	F_1 VII	5,15	0,130	0,129	2300
17	,,	4,00	0,128		
13	Aspirin	1,00	0,457		
14	,,	1,00	0,452	0,457	180
15	,,	1,50	0,461		

Aus der Dialyse des Aspirins wurde berechnet: $\lambda\sqrt{M} = 6{,}13$

Tabelle XXII. Dialysekoeffizienten der in Dioxan gelösten Lignine (Serie 2).

Versuch Nr.	Dialysierter Stoff	Dauer der Dialyse in Stdn.	Dialysekoeffizient λ	λ Mittel	Mizellgewicht
18	Urlig	4,00	0,138		
19	,,	5,03	0,144	0,140	2330
20	,,	4,70	0,140		
24	,,	2,90	0,137		
21	F_1 I	3,40	0,153		
22	,,	2,50	0,160	0,156	1900
23	,,	2,20	0,154		
25	Oxlig 6,80	3,00	0,095		
26	,,	3,95	0,097	0,097	4900
27	,,	5,00	0,098		

Aus der Dialyse des Urlig ($M = 2330$) wurde berechnet: $\lambda\sqrt{M} = 6{,}76$

gehend monodispers sind oder daß wenigstens Mizellen mittlerer Größe stark überwiegen (Tabelle XXI und XXII).

4. Messungen in verdünnter Natronlauge.

Zur Vermeidung von Oxydationen und Karbonatbildung wurde stets in reiner Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Es wurden je 0,25 g Lignin abgewogen, in ein 100-ccm-Meßkölbchen gegeben und in 20 ccm n/10 Natronlauge dispergiert. Darauf wurden noch 20 ccm n/1 Natriumfluorid hinzugefügt und mit destilliertem Wasser auf 100 ccm aufgefüllt. Pro Gramm Lignin kommen also 8 Milliäquivalente Lauge. Die Endkonzentration betrug n/50 in bezug auf die Natronlauge und n/5 in bezug auf das Natriumfluorid. Als Vergleichssubstanz wurde diesmal Vanillin (Schering, Kahlbaum) wegen seiner dem Lignin nahestehenden Struktur gewählt. Seine Konzentration betrug 2 g pro Liter. Die Konzentrationen an Natronlauge und Fluorid waren natürlich die gleichen wie bei den Ligninlösungen. Hier fallen also auf 1,00 Milliäquivalent Lauge 0,76 Millimole Vanillin. Die Konzentrationsbestimmungen erfolgten wiederum durch Permanganattitration mit Hilfe einer Mikrobürette. Es war hier jedoch nicht notwendig, das Lösungsmittel vor der Titration abzudampfen; deshalb konnte hier auch das Vanillin trotz seiner Flüchtigkeit verwendet werden. Das Aspirin kam als Eichsubstanz nicht in Frage, da es bei alkalischer Reaktion sehr leicht verseift wird. Die alkalischen Lösungen des Vanillins altern zwar auch ziemlich rasch, deshalb wurden sie stets unmittelbar vor den Messungen hergestellt.

Tabelle XXIII. Dialysekoeffizienten der in NaOH n/50 gelösten Lignine.

Tage nach Herstellg. d. Lösung	Dialysierter Stoff	Dauer in Stdn.	Dialysekoeffizient λ	λ Mittel	Mizellgewicht
0	Vanillin	1,40	0,530		
0	,,	1,45	0,521	0,525	174
0	,,	1,42	0,523		
1	Urlig	2,68	0,141		
1	,,	4,20	0,140	0,143	2400
4	,,	3,00	0,144		
5	,,	4,05	0,145		
$^1/_2$	Oxlig 6,80	3,47	0,107		4200
$^3/_4$	,,	1,53	0,142		2400
3	,,	3,47	0,126		3000
5	,,	3,78	0,145		2300
2	Sslig 3	2,40	0,112		
5	,,	3,00	0,108	0,109	4100
6	,,	5,10	0,106		

Aus der Dialyse des Vanillins wurde berechnet: $\lambda\sqrt{M} = 6{,}93$

Bei unseren Berechnungen wurde angenommen, daß sich das Vanillin als undissoziertes Natriumvanillat in Lösung befindet. Das an sich dissoziierte Vanillat dürfte durch den in der Lösung vorhandenen Überschuß an Natronlauge und Natriumfluorid in der Dissoziation zurückgedrängt sein. Das Molekulargewicht von 174 des Natriumvanillates wurde also als Basis zur Berechnung der Mizellgewichte der Lignine verwendet. Zur ständigen Kontrolle der Membrankonstanten wurden am Anfang, in der Mitte und am Ende der Versuchsserie Messungen mit Vanillin ausgeführt (siehe Tabelle XXIII).

Die Tabelle zeigt, daß die Mizellgewichte für das Urlig und das Sslig 3 innerhalb der Versuchs-

fehler konstant sind, unabhängig von der Dauer der Dialyse und dem Alter der Sole. Diese beiden Lignine sind also in alkalischer Lösung beständig und scheinbar auch monodispers (Konstanz der λ-Werte), so weit dies durch die angewandte Methode überhaupt beurteilt werden kann. Die Mizellgröße des Urlig stimmt überraschend gut mit der in Dioxan ermittelten überein. Das Mizellgewicht des Sslig 3 ist in der alkalischen Lösung etwas geringer.

Das stärker oxydierte Lignin (Oxlig 6,80) zeigt deutlich ein abweichendes Verhalten. Zunächst zeigt der Dialysekoeffizient eine Abnahme bei verlängerter Dialysezeit, wenn stets mit frisch hergestellten Lösungen gearbeitet wurde. Dies scheint zu beweisen, daß die Lösung heterodispers ist. Anderseits wächst der Dialysekoeffizient mit dem Alter des Sols. Dies dürfte für einen hydrolytischen Abbau der oxydierten Mizellen sprechen. Zu einer genaueren Kenntnis dieser Erscheinung bedarf es weiterer systematischer Versuche. Die Heterodispersität des oxydierten Ligninsols ist eine notwendige Folge des Mizellzerfalls, der eine Zeitreaktion darstellt.

5. Schlußfolgerungen.

Zusammenfassend ergibt sich also aus den Dialyseversuchen folgendes: Das nicht oxydierte Dioxanlignin löst in Dioxan und in verdünnter Natronlauge unter Bildung praktisch monodisperser Sole, deren Teilchen Mizellgewichte von etwa 2300 besitzen. Durch die Oxydation des Lignins erhält man eine Agglomeration, die zu einer etwa doppelten Mizellgröße gegenüber dem unoxydierten Lignin führt. Die Dispersionen in Dioxan sind beständig und monodispers, in verdünnter Natronlauge dagegen instabil und polydispers. Auch durch die Behandlung mit Schwefelsäure kommt es zur Agglomeration. Die Komplexe sind in ihrer Größe denen der oxydierten Lignine ähnlich. Man erhält jedoch hier auch bei der Dispergierung in verdünnter Natronlauge stabile und monodisperse Systeme. Der Dispersionsgrad der Ligninfraktionen, die durch die fraktionierte Extraktion gewonnen wurden, variiert nur in geringen Grenzen, wie es auch wegen der angenäherten Monodispersität des Urlig zu erwarten war. Die erste Fraktion hat etwas geringere, die mittlere etwas höhere und die letzte Fraktion gleich große Mizellgewichte wie das in einem Gang extrahierte Urlig.

C. Diskussion einiger Versuchsresultate.

Die folgenden Erörterungen stützen sich auf unsere Versuchsresultate; wir wollen sie aber weniger als endgültige Theorie, sondern zunächst nur als Arbeitshypothese betrachtet wissen.

I. Die Innendispersitäten der Ligninmizellen.

Die makroskopischen, porösen Ligninteilchen lösen sich in geeigneten Lösungsmitteln zu völlig klaren Lösungen. Man ist daher leicht geneigt anzunehmen, daß es sich hier um Teilchen relativ geringen Mizellgewichtes handelt. Damit stimmt auch die Ermittlung eines Mizellgewichtes von etwa 2300 (durch Dialyse) gut überein. Man könnte nun erwarten, daß sich diese Mizellen wie gewöhnliche, gelöste Moleküle verhalten, d. h. daß ihre reaktionsfähigen Gruppen mit den Molekülen oder Ionen zugesetzter, gelöster Reagenzien unmittelbar in Verbindung treten können. Die Langsamkeit, mit der jedoch das Lignin sich mit seinem Milieu ins Gleichgewicht setzt, wie man dies bei allen Reaktionen des Lignins, besonders bei den Titrationen, beobachten kann, läßt vermuten, daß die Mizelle schwer zugängliche Gruppen oder, anders ausgedrückt, schwieriger zugängliche Innenoberflächen, also eine relativ kompakte Struktur besitzt. Durch zwei im experimentellen Teil bereits erwähnte Erscheinungen kann diese Anschauung noch weiter gestützt werden.

Beim Oxydationsversuch kann man eine plötzliche, wenn auch schwache Verlangsamung der Sauerstoffabsorption, sobald ein bestimmter Oxydationszustand erreicht ist, feststellen. Diese trat ein, nachdem das Lignin bereits 6,5 Milliat. Sauerstoff pro Gramm Lignin absorbiert hatte. Zur Erklärung dieser Erscheinung wurde angenommen, daß am Knickpunkt der Absorptionskurve die äußeren Oberflächen der Mizellen weitgehend oxydiert sind und daß später der Sauerstoff nur noch von den schwerer erreichbaren, inneren Oberflächen gebunden wird. Die zweite Erscheinung, die zum indirekten Nachweis von Innendispersitäten der Ligninmizelle ins Feld geführt werden kann, ist die Adsorption oxydierter Lignine an basischen Oberflächen (Aluminiumoxyd). Hierbei sollten nur die äußeren Oberflächen der Mizellen eine Rolle spielen. Entsprechend stieg auch die Adsorption mit zunehmendem Oxydationsgrad bis zu dem Lignin, das 6,80 Milliat. Sauerstoff aufgenommen hatte. Lignine höheren Oxydationsgrades wurden jedoch nicht stärker adsorbiert.

Wir sind uns vollauf bewußt, daß dem Begriff der Innendispersität eine nicht zu leugnende Willkürlichkeit anhaftet; denn die Ligninmizellen sind so klein, daß sie sich nur aus 12 Benzolringen zusammensetzen, wenn wir uns des Konstitutionsschemas von Freudenberg (11) bedienen. Wir müssen hier also unter innerer Oberfläche die Gesamtheit der reaktionsfähigen Gruppen innerhalb des Atomgerüstes, das die

Mizelle darstellt, verstehen. Die untersuchten Ligninsole befinden sich zwischen den typisch kolloid- und den angströmdispersen[4]) Systemen.

Da wir auf zwei verschiedene Arten, bei den Lösungen in Dioxan und in verdünnter Natronlauge, die gleichen Mizellgewichte erhielten, sind wir berechtigt anzunehmen, daß diese Mizellen Mononen darstellten, die nur unter Sprengung von Hauptvalenzen weiter zu dispergieren sind.

II. Einfluß der Schwefelsäure auf das Lignin.

Es wurde gezeigt, daß das Lignin bei saurer Reaktion in Form gelatinöser Flocken auskoaguliert oder sogar weiche Gallerten bildet. Beim Trocknen erhält man sehr poröse Agglomerate. Allgemein wird angenommen, daß die Ligninteilchen im Sol isodiametrisch sind. Das Gelierungsvermögen zeigt, daß die Teilchen nur an relativ wenigen Haftstellen in Form von Ketten oder andern Gebilden, bei denen große Zwischenräume entstehen können, aneinander haften.

Es wurde Schwefelsäure auf diese Agglomerate einwirken gelassen. Man darf wegen der eben besprochenen Struktur der Agglomerate mit großer Wahrscheinlichkeit annehmen, daß die Schwefelsäure mit allen Mononen innig in Berührung treten konnte, wenn für völlige Benetzung gesorgt wurde.

Obwohl die Schwefelsäurebehandlung die Elementarzusammensetzung des Lignins nicht ändert und den Methoxylgehalt nur sehr wenig, steht ihre chemische Wirkung doch außer Zweifel. Sie kommt in der größeren Tendenz der Mononen, miteinander zu agglomerieren, zum Ausdruck, wie sich aus den Dialysemessungen ergibt. Auch die gesteigerte Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff spricht für eine Veränderung des Lignins durch die Schwefelsäure. Sicher wird außer der stärkeren Agglomerierung auch das Monon selbst noch beeinflußt, indem z. B. Fransen zusammengefaltet werden und das ganze Gerüst mehr zusammengedrängt wird. Dadurch werden die inneren Oberflächen noch schwerer zugänglich.

Die Schwefelsäure greift zunächst nur die Außenflächen des Monons an, um erst allmählich auch auf das Innere einzuwirken. Bei nur kurzer Schwefelsäurebehandlung wird nur die äußere Oberfläche der Mononen verändert, sie zeigt eine größere Affinität zum Sauerstoff als unbehandeltes Lignin. Die innere Oberfläche wird, obwohl sie unangetastet geblieben ist, noch schwerer zugänglich sein, da der äußere Teil des Monons kompakter geworden ist. Diese veränderte äußere Oberfläche der Teilchen wirkt wie eine schützende Hülle. Bei der Oxydation sollten diese nur kurz mit Schwefelsäure behandelten Lignine anfangs rascher mit dem Sauerstoff reagieren als die unbehandelten. Wenn jedoch die äußere Oberfläche mit Sauerstoff gesättigt ist, sollten sie den Sauerstoff langsamer aufnehmen als die unbehandelten Lignine; denn die inneren Oberflächen sind hier sehr schwer zugänglich und daher viel weniger rasch oxydierbar. Dies zeigt sich auch in der starken Knickung bei der Oxydationskurve für Sslig 1 (Fig. 4).

Anders liegen die Verhältnisse bei den Ligninen, die längere Zeit mit Schwefelsäure behandelt worden sind. Hier hat ein Durchreagieren des ganzen Monons mit der Säure stattgefunden. Bei der weiteren Oxydation, nach der Sättigung der äußeren Oberflächen mit Sauerstoff, wirken sich zwei Faktoren, die sich gegenseitig kompensieren können, entgegen. Zunächst ist durch die Schwefelsäure das Gerüst des Monons so verändert worden, daß die Innendispersitäten schwerer zugänglich geworden sind. Dadurch wird die Oxydationsgeschwindigkeit verlangsamt. Andererseits sind jedoch die genannten Oberflächen durch die Schwefelsäure gerade leichter oxydierbar geworden. Deshalb oxydiert sich auch Sslig 3 nach Oxydation der äußeren Oberflächen (nach dem Knickpunkt) ebenso rasch wie das unbehandelte Urlig.

Wir haben bei unseren Überlegungen die Tatsache nicht berücksichtigt, daß die mit Schwefelsäure behandelten Mononen zu Dionen kondensiert sind (siehe Dialyse-Ergebnisse). Dieser Faktor wirkt aber in der gleichen Richtung wie das Kompakterwerden des Gerüstes eines Monones selbst. Dadurch würde die Zugänglichkeit zu den Innendispersitäten nur noch mehr erschwert.

Man hat keinen Grund anzunehmen, daß während der Oxydation im alkalischen Milieu eine weitgehende Agglomeration zwischen den Mononen stattfindet. Im Gegenteil konnte durch die Dialysemessungen gezeigt werden, daß die oxydierten Lignine bei alkalischer Reaktion depolymerisieren.

Den tieferen Grund für das stärkere Reaktionsvermögen der mit Schwefelsäure behandelten Lignine kennen wir bisher nicht. Es ist unbekannt, ob Haupt- oder Nebenvalenzen ausschlaggebend sind. Vielleicht ist die Annahme erlaubt, daß die Säurebehandlung Umlagerungen im Ligninkomplex hervorruft, die zur Bildung ungesättigter Gruppen führt. Trotz der geringen Schwefelsäurekonzentration bei unseren Versuchen an Lignin kann hier vielleicht durch Adsorption lokal eine Anreicherung der Säure stattfinden.

[4]) Nach H. Pallmann.

D. Zusammenfassung.

1. Es wurde die Extraktion von Lignin aus entfettetem Fichtenholz mit siedendem Dioxan, das 0,175 Proz. Salzsäure enthielt, studiert. Nach Konzentrierung der Dioxanextrakte wurde das Lignin durch Eingießen in Wasser ausgefällt, durch Natronlauge-Salzsäure umgefällt und darauf durch Elektrodialyse gereinigt.

a) Durch fraktionierte Extraktion konnte gezeigt werden, daß man auf diesem Weg das Lignin in einer reinen und wenig veränderten Form zu $^2/_3$ aus dem Holz isolieren kann. Diese Methode gestattet nicht, das Lignin völlig zu isolieren, da ein Teil des Restes mit Abbauprodukten von Kohlenhydraten unter Bildung unlöslicher Verbindungen reagieren kann. Auf das isolierte Lignin wird durch Dioxan-Salzsäure selbst bei längerer Behandlung kein merkbarer Einfluß ausgeübt.

b) Die Herstellung einer größeren Menge Lignin, das für alle folgenden Versuche verwendet wurde, erfolgte durch 24stündige Extraktion mit dem gleichen Lösungsmittel. Man erhielt so 13 Proz. des Holzes (Trockensubstanz) als helles, leicht lösliches Lignin folgender Zusammensetzung:

Asche	0,08 Proz.
OCH_3	13,2 Proz.
O	30,24 Proz.
C	64,30 Proz.
H	5,46 Proz.
O/C atomar	0,35.

Dieses Lignin wurde nicht mit Schwefelsäure behandelt. Dies ist für die kolloidchemischen Eigenschaften des Lignins von Bedeutung.

2. Es wurden Dispergierungsversuche mit Ligninen, die verschieden stark oxydiert oder verschieden lange mit siedender, 4proz. Schwefelsäure behandelt worden waren, angestellt. Dabei wurde folgendes festgestellt:

a) Unbehandeltes Lignin dispergiert in wässeriger Lösung bei einem p_H von 6,5.

b) Die oxydierten Lignine dispergieren bei einem um so tieferen p_H, je höher der Oxydationsgrad ist. Ein Lignin, das während der Oxydation 6,80 MAt O pro Gramm aufgenommen hat, dispergiert bereits bei einem p_H von 4,5.

c) Die Schwefelsäurebehandlung verschiebt die Dispergierung in das alkalische Reaktionsbereich, z. B. bei 5stündiger Einwirkung der Schwefelsäure bis $p_H = 10{,}5$.

3. a) Die Oxydationsgeschwindigkeit von in verdünnter Natronlauge gelösten Ligninen, die verschieden lange Zeit mit 4proz. Schwefelsäure behandelt worden waren, wurde studiert. Die Messungen erfolgten in reiner Sauerstoffatmosphäre bei einem Druck von 720 mm Hg und einer Temperatur von 20° C. Nach 28 Tagen hatten die Lignine 9 bis 10 MAt O pro Gramm gebunden. Die Oxydationskurven stellen bei logarithmischer Darstellung Gerade dar. Wenn die Sauerstoffaufnahme 6—7 MAt erreicht hat, zeigen sich plötzliche Abnahmen der Steigungen. Dies ist eventuell darauf zurückzuführen, daß von diesem Moment an nur noch die inneren Oberflächen der Ligninzellen mit dem Sauerstoff reagieren.

b) Es wurden drei Lignine verschiedenen Oxydationsgrades hergestellt, die nach Elektrodialyse folgende Eigenschaften besitzen:

Aufgenommene MAt O/g Lig.	0,00	1,94	3,90	6,80
O/C atomar	0,35	0,37	0,39	0,41
Mäq. NaOH/g Lig. bis $p_H = 7{,}0$	0,88	1,19	1,49	1,95

Sauerstoffaufnahme und Zunahme der Titrationsazidität gehen proportional. Nicht elektrodialysierte Lignine besitzen eine noch höhere Titrationsazidität, wahrscheinlich wegen der Abspaltung niedermolekularer Säuren während der Oxydation und deren Mitbestimmung.

4. a) Es wurde die Adsorption oxydierter Lignine aus wässerigen Lösungen von $p_H = 7$ an Aluminiumoxyd studiert. Die Sorption steigt schwach mit dem Oxydationsgrad des Lignins, nimmt jedoch bei Präparaten mit einer Sauerstoffaufnahme von mehr als 7 MAt Sauerstoff pro Gramm Lignin nicht weiter zu. Dies beweist, daß die weitere Oxydation über 7 MAt hinaus nur noch die inneren Oberflächen angreift.

b) Das Wasserbindungsvermögen der Lignine nimmt mit ihrem Oxydationsgrad zu.

5. Die Sorption des Lignins an Aluminiumoxyd wurde auch aus Dioxanlösungen untersucht. Überraschenderweise konnten bis 30 Proz. des Lignins in Form ätherlöslicher Verbindungen durch Eluierung mit Dioxan und Methanol erhalten werden. Diese Substanzen kondensieren jedoch rasch wieder zu ätherunlöslichen Verbindungen. 10 Proz. des Lignins erscheinen von Anfang an im Eluat als ätherunlöslich. Es werden 60 Proz. des Lignins vom Aluminiumoxyd fest adsorbiert. An der Al_2O_3-Grenzfläche findet unter den Versuchsbedingungen eine gewisse Spaltung des ursprünglichen Lignins statt.

6. Die Dialysekoeffizienten der verschieden behandelten Lignine wurden in Lösungen von Dioxan und verdünnter Natronlauge bestimmt. Die Messungen wurden mit Cella-„Grob"-Membranen durchgeführt. Die Apparatur unterscheidet sich in einigen Punkten von den bisher üblichen Konstruktionen (Brintzinger,

Jander, Spandau). Die Mizellgewichte stimmen für die Lösungen in Dioxan und in verdünnter Natronlauge für die gleichen Präparate gut überein. Im Dioxan sind die verschiedenen Ligninsole praktisch monodispers, ebenso in verdünnter Natronlauge. In letzterer depolymerisieren sich jedoch die oxydierten Lignine allmählich.

Das unbehandelte Lignin hat ein Mizellgewicht von 2300. Die Behandlung mit Schwefelsäure und die Oxydation bedingen eine Erhöhung der Mizellgewichte auf ungefähr das Doppelte. Die durch fraktionierte Extraktion erhaltenen Ligninpräparate besitzen voneinander wenig verschiedene Mizellgewichte.

Diese Messungen lassen vermuten, daß die Ligninteilchen in Lösung als Mononen vorliegen, die nur durch Sprengung von Hauptvalenzen weiter abgebaut werden können.

7. An Hand des gesamten Untersuchungsmaterials wurden die Innendispersität des Lignins und die durch Schwefelsäure hervorgerufenen Veränderungen diskutiert.

* * *

Zum Schluß ist es mir ein Bedürfnis, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Pallmann, für sein Wohlwollen mir gegenüber aufrichtig zu danken. Seine wertvollen Ratschläge und sein reges Interesse am Fortgang der Untersuchungen waren mir eine ständige Hilfe.

Schrifttum.

1. H. Bailey, Paper Trade J. **111**, 27 (1940).
2. V. Boyer, Rev. prod. chim. Actual. sci. réun. **45**, 121, 138 (1942).
3. F. E. Brauns, Paper Trade J. **111**, 33 (1940).
4. H. Brintzinger, Z. anorg. allg. Chem. **168**, 145 (1937).
5. H. Brintzinger, Kolloid-Z. **66**, 183 (1933).
6. E. Crepaz, Kunststoffe **31**, 45 (1941).
7. DRP. 581 806 (1932).
8. E. Eichenberger, Schweiz. Z. f. Forstwesen **12** (1941).
9. H. Erbring und H. Peter, Kolloid-Z. **96**, 70 (1941).
10. H. Erdtmann, Svensk Papers-Tidning **94**, 243 (1941).
11. K. Freudenberg, Holz als Roh- u. Werkstoff **1**, 280 (1937/38).
12. K. Freudenberg, Mitteilungen über Lignin. Meist in den Berichten der Dtsch. chem. Ges.
13. K. Freudenberg, Tannin—Cellulose—Lignin (Berlin 1933).
14. J. Gahlnbaeck, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **27**, 368 (1942).
15. E. Haegglund, Holzchemie (Leipzig 1939).
16. H. Hamdi, Kolloid-Beih. **54**, 554 (1943).
17. Handbuch der Lebensmittelchemie, Bd. VII (Berlin 1938), 310.
18. O. L. Heinen, Diss. (München 1937).
19. W. B. Hewson, J. L. Mac Carthy und H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **63**, 3041 (1941).
20. H. Hibbert, Paper Trade J. **113**, 35 (1941).
21. Th. Hoepner, Kolloid-Z. **94**, 98 (1941).
22. Th. Hoepner, Kolloid-Z. **96**, 96 (1941).
23. I. G. Farben, Chem. Centralbl. **1941** II, 121.
24. R. Jodl, Brennstoffchemie **23**, 163, 178 (1942).
25. R. Jodl, Brennstoffchemie **23**, 259 (1942).
26. J. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. **185**, 325 (1939).
27. G. Jander und H. Spandau, Z. physik. Chem. **185**, 362 (1939).
28. E. Junker, Kolloid-Z. **95**, 213 (1941).
29. A. Kiesel und N. Semiganowsky, Ber. Dtsch. chem. Ges. **60**, 333 (1927).
30. K. H. Meyer und H. Mark, Hochpolymere Chemie Bd. II, 2. Aufl. (Leipzig 1940).
31. N. I. Nikitin und I. M. Orlowa, Ber. Dtsch. chem. Ges. **69**, 2434 (1936).
32. H. Pallmann, Tierwelt **6** (1936).
33. H. Pallmann, Kolloid-Z. **101**, 72 (1942).
34. K. Refle, Chemiker-Ztg. **65**, 264 (1941).
35. K. Refle, Fette u. Seifen **48**, 621 (1941).
36. F. Scheffer, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **27**, 23 (1942).
37. J. Sedletzky und B. Brunowsky, Kolloid-Z. **73**, 90 (1935).
38. H. Spandau und W. Gross, Ber. Dtsch. chem. Ges. **74**, 362 (1941).
39. U. Springer, Z. Pflanzenernähr. Düng. Bodenkunde Abt. A **11**, 313 (1928).
40. K. Schwabe und L. Hasner, Cellulosechem. **20**, 61 (1942).
41. H. Vogel, Die Sulfitzellstoffablauge und ihre Verwertung (Stuttgart 1939).

Über die Wechselwirkung des Humats mit den mineralischen Bestandteilen des Bodens.[1])

Von M. W. Tschapek und N. Ssakun (Dresden).

(Eingegangen am 10. Januar 1944)

1. Der Boden stellt ein polydisperses, aus vielen Komponenten bestehendes System dar. Nach den gegenwärtigen Anschauungen sind die wichtigsten Komponenten des anorganischen Teiles des Bodens die sekundären Minerale: Minerale der Montmorillonit- und Kaolinitgruppe und Minerale der freien Oxyde. Die primären oder Reliktminerale wie z. B. Glimmer, Orthoklas u. a. spielen eine geringere Rolle im Leben des Bodens. Einen nicht weniger wichtigen Bestandteil des Bodens bilden seine organischen Substanzen, welche ein hochdisperses, aus mehreren Komponenten (und einer großen Anzahl von verschiedenen organischen Stoffen) bestehendes System darstellen.

Obgleich der organische Teil des Bodens im Laufe von beinahe 100 Jahren erforscht worden

[1]) Vorliegende Arbeit wurde in den Jahren 1940 und 1941 im Dnjepropetrowsker Landw. Inst. (Labor f. Bodenkunde und Kolloidchemie) ausgeführt.

ist, sind gegenwärtig unsere Kenntnisse auf diesem Gebiete äußerst mangelhaft. Das ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß wir erst in den letzten Jahren einige Angaben über die mineralogische Zusammensetzung des organischen Teils des Bodens erhalten hatten. Da der organische Teil des Bodens von dem anorganischen nicht isoliert ist, so ist es vollkommen verständlich, daß man für eine Vorstellung sämtlicher im Boden vorkommenden Arten der organischen Stoffe vor allem die mineralogische Zusammensetzung des anorganischen Teils des Bodens kennen muß. Die Anwendung der Röntgen-, thermischen sowie der chemischen Analysen wird es in den nächsten Jahren ermöglichen, die genaue mineralogische Zusammensetzung nicht nur des anorganischen, sondern auch des organischen Teils des Bodens festzustellen.

Zur Zeit kann man die Frage nach den mineralogischen Bestandteilen des Bodens nicht als befriedigend gelöst betrachten. Noch weniger befriedigend ist das Problem der Wechselwirkung von Humat mit Ton gelöst, da es sich hier um ein hochdisperses System handelt, welches einen Überschuß an freier (Oberflächen-)Energie besitzt. Dieses Problem hat für die Bodenkunde besonderes Interesse, weil die wichtigsten Eigentümlichkeiten des Bodens mit seinem kolloiden (hochdispersen) Teil verbunden sind. Die Erforschung der Wechselwirkung der Bodenmineralien wird in Zukunft die Verwendung besonderer Forschungsmethoden erfordern, welche die Erscheinungen an Phasengrenzflächen untersuchen.

Der Wechselwirkung der anorganischen und organischen Bestandteile des Bodens ist eine bedeutende Zahl von Untersuchungen gewidmet. Obwohl die Mehrzahl dieser Forschungen das Niveau der Entwicklung der Grenzwissenschaften ihrer Zeit widerspiegeln, entspricht der gegenwärtige Stand nicht unseren Kenntnissen. Zum Beispiel kann man verschiedene Voraussetzungen für das Verhalten des organischen, dispersen Bodenteils finden, von der Schutzwirkung des Humats auf den mineralen Bodenanteil (Schloesing) beginnend bis zur Kristallisation des Humats auf Ton mit der Bildung von ungeheuer dicken, fast ohne Vergrößerung sichtbaren Schichten. Als Vertreter des organischen Teils des Bodens wurde Huminsäure genommen, welche im alkalischen Auszuge aus Torf gewonnen wurde (die Gewinnung siehe unten), während der anorganische Teil als diluvialer Ton vorlag (durch die Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ wurde die Abwesenheit der organischen Stoffe bestätigt).

2. Geschichtliches: Zuerst hat Schloesing diese Frage im Jahre 1874 und 1876 erörtert (1, 2). Schloesing spricht in seinen Arbeiten davon, daß Humat an den Ton in Form einer unbestimmten Verbindung gebunden ist und daß die Sedimentationsgeschwindigkeit des Tons ohne Humus geringer ist als mit Humus.

Später wurde diese Frage verschiedentlich in der Literatur erörtert. Mehrere Autoren haben auf die Schutzwirkung des organischen Bestandteiles des Bodens für die Mineralien verwiesen. Und zwar: S. Odén (3, 4), P. Ehrenberg (5), A. Buzágh (6, 7), H. Udluft (8), A. Demolon und G. Barbier (9), Ch. Brioux und E. Ionis (10), K. Gedroiz (11), H. Jenny (12) u. a. Man kann die Form der Schutzwirkung der Kolloide bekanntlich durch die Bildung einer Adsorptionsschicht von Mizellen des Schutzkolloides auf der Oberfläche der zu schützenden Kolloide erklären, andererseits ist das Schutzkolloid an die Moleküle des Dispersionsmilieus gebunden. Auf der Oberfläche des geschützten Kolloides bildet das Schutzkolloid ein zweidimensionales Gel, welches eine bestimmte Stabilität hat, und deswegen als Schutz dient (genauer als Faktor, welcher die Aggregation der Partikel hindert). Vielleicht stellt das zweidimensionale Gel eine nicht vollständige Hülle dar, sondern ist eher an bestimmte Stellen der Oberfläche lokalisiert. Neben dem direkten Hinweis auf die Schutzwirkung des Humats in einigen Arbeiten, welche dieser Frage gewidmet sind, finden wir widersprechende Angaben [Lein (13)], welche noch einmal die Richtigkeit der von K. Gedroiz ausgesprochenen Meinung bestätigen, daß diese Fragen noch ungeklärt seien und die Möglichkeiten für genaue Forschungen offen blieben.

H. Meyers (14) weist auf die Adsorptionszusammenhänge zwischen organischem und anorganischem Bestandteil des Bodens hin, obgleich keine direkte Messungen der Adsorption in seiner Arbeit vorhanden sind. Ganz abgesondert steht die Forschung von D. Sideri (15, 16, 17). Beim Studium der Zusammenwirkung zwischen Ton—Quarzsand und Humat—Ton ist er zu dem Ergebnis gekommen, daß hierbei Ton auf Sand und Humat auf Ton kristallisieren. Einzelheiten dieser Erscheinung hat der Verfasser dieser Arbeit nicht geschildert. Es ist unklar, in welcher Weise das Humat, welches das kristallische Netz bestimmt, kristallisieren soll. D. Sideri hat in seiner Arbeit dieses Ergebnis als groben Fehler in der Forschungsmethodik aufgefaßt. Er spricht über Makrowerte (mikroskopische Vergrößerung etwa 80—120 mal), während die Untersuchung dieser Oberflächenschichten sogar mit Hilfe des Ultramikroskopes unmöglich ist. Bei der Untersuchung der Bodenkolloide nach der Röntgenmethode hat I. Sedlezki (18, 19) den sogenannten „Schleierndern-Effekt" gefunden. Der letztere besteht darin, daß in der Anwesenheit organischer Stoffe der anorganische Teil des

Bodens keine intensiven Interferenzen der Röntgenstrahlen zeigt. Sedlezki erklärt diese Erscheinungen durch die Möglichkeit der Bildung von organomineralischen Verbindungen auf der Kolloidoberfläche. Auf Grund der Arbeiten der genannten Autoren und der jeweilig eigenen Versuche geben die verschiedenen Forscher eine Klassifikation für die Zusammenhänge der organischen und anorganischen Bestandteile des Bodens. A. Tjulin (21) gibt als Ergebnis seiner mehrjährigen Forschungen die Klassifikation der Zusammenhänge der Huminsäure mit dem anorganischen Bestandteil des Bodens. Er unterscheidet:

a) chemischgebundene Formen,
b) adsorptionsgebundene Formen,
c) freies Ca··- und Mg··-Humat.

Eine Bestätigung dieser Anschauung finden wir in der Arbeit von Wladitschinski (22), welche unter Leitung von Tjulin gemacht wurde.

Eine mehr detailierte Klassifikation gibt I. Tjurin (23) in der Monographie der Humusstoffe. Tjurin gibt 4 Formen an:

a) Humusstoffe im freien oder fast freien Zustande;
b) Humusstoffe in Form als Humat der Basen (mit: $Ca^{··}$, $Mg^{··}$ und $Na^{·}$);
c) Humusstoffe als Humat gemischt mit Gelen von Al- und Fe-Hydroxyden;
d) Humusstoffe in Form komplexer organisch-mineralischer Verbindungen (mit: Al, Fe, P, Si).

In der Arbeit von M. Tschapek und P. Jourawel (24) wurde gezeigt, daß das Sorptionsvermögen der Mischungen von Humat mit Mineralbestandteilen des Bodens für Wasserdampf nicht den Regeln der Additivität untergeordnet ist. Es ergab sich, daß das wirkliche Sorptionsvermögen viel geringer ist, als es nach der Regel der Additivität berechnet wird.

3. Als Objekt der Untersuchung wurde Humat, Kaolinit, Diluvialton, dispergierter Quarzsand und Silikagel gewählt. Humat wurde durch die Bearbeitung des Torfes mit Ammoniak gewonnen. Der Ammoniakauszug wurde bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs erhitzt und mit HCl koaguliert (Gleichgewichtskonzentration nicht mehr als 0,05 n). Das Koagulat wurde in Kollodiumsäckchen bis zur Cl'-Freiheit dialysiert und mit NaOH bis zum entsprechenden p_H-Wert neutralisiert. Nach dieser Methode erhielt man Na-Humatsol nur mit Teilchen kolloider Größe. Außerdem wurde Na-Humat mit 3 verschiedenen p_H-Werten hergestellt, und zwar 7,71, 7,13 und 5,67. Dieses Humat stellt die „rohe Huminsäure" dar (23). Die Oxydation dieses Sols (der rohen Huminsäure) mit $K_2Cr_2O_7$ ergab einen Gehalt von 58 Proz. Kohlenstoff.

Obgleich dieses Präparat hauptsächlich aus Huminsäure besteht, finden wir es zweckmäßig, es als „Humat" zu bezeichnen. Aus dem Diluvial-Ton wurde mit der Sedimentationsmethode der disperse Teil mit Partikeln $< 1\,\mu$ erhalten, danach wurde der Ton im Trichter mit 1 n NaCl bis zum Ende der Reaktion auf $Ca^{··}$ versetzt und später in Kollodiumsäckchen bis zur Cl-Freiheit dialysiert. Durch Zugabe von NaOH oder HCl wurde der p_H-Wert auf entsprechende Werte gebracht. Na-Ton wurde mit 3 p_H-Werten hergestellt: 7,87, 6,90, 6,08. Der Quarzsand wurde mit konzentriertem HCl ausgezogen, mit Wasser ausgespült und im Achatmörser zermahlen. Mit der Sedimentationsmethode wurde die Fraktion mit dem Korndurchmesser von 0,01 bis 0,001 mm gewonnen. Aus dem natürlichen Kaolin wurde ebenfalls mit der Sedimentationsmethode der disperse Teil erhalten, dann im Trichter mit NaCl gewaschen und in Kollodiumsäckchen bis zur Cl-Freiheit dialysiert. Silikagel, welches als Adsorbens des Na-Humates verwendet wurde, wurde aus flüssigem Glas mit Zugabe von H_2SO_4 erhalten [M. Dubinin (25)]. Alkalisches, in Stückchen zerbrochenes Gel wurde mit destilliertem Wasser durch Dekantation bis zum Ende der Reaktion auf SO_4'' gespült und dann getrocknet und bei der Temperatur $\approx 300^0$ C geglüht.

4. Wie schon oben erwähnt, wurde in der Arbeit von M. Tschapek und P. Jourawel festgestellt, daß das Sorptionsvermögen der Mischungen des Humats mit Ton für Wasserdampf der Regel der Additivität nicht untergeordnet ist. In Wirklichkeit ist dieses Vermögen bedeutend höher als dies nach der Regel der Additivität berechnet wurde. Diese Erscheinung gab Anregung für die vorliegende Untersuchung. In der Tat scheint es, daß die Verminderung der Sorptionskapazität der Humat—Ton-Mischungen für Wasserdampf dafür spricht, daß ein Teil der Oberfläche der Mischungen keinen Anteil an der Erscheinung der Dampfsorption nimmt. Die Verminderung der Oberfläche könnte man nicht anders betrachten als einen Beweis der aktiven Wechselwirkung von Humat mit Ton, obwohl man den Charakter dieser Wechselwirkung nach diesen Angaben schwer beurteilen kann, d. h. es finden physikalische oder chemische Wechselwirkungen statt.

Dessen ungeachtet kann die Verkleinerung der Kapazität, wie es uns scheint, nicht immer durch die Verminderung der Oberfläche hervorgerufen werden, da wir in diesem Fall die Kolloide haben, deren Dampfsorption nicht nur an der Oberfläche, sondern auch im Innern der Kristalle entsteht. Zur Erklärung dieser Frage haben

wir eine Serie von Versuchen mit verschiedenen dispersen, im Boden befindlichen Stoffen aufgestellt. Von den zwischenkristallin dampfsorbierenden Stoffen wurden nur die an der Oberfläche der Kristalle sorbierenden Stoffe genommen (Quarz, Kaolin). Die Dampfsorption wurde mit der gewöhnlichen Exsikkatormethode untersucht. Die Behälter mit entsprechenden Mengen an Kolloidmischungen wurden im Exsikkator über die gesättigten Lösungen der Elektrolyte: $Ca(NO_3)_2$ und $CaSO_4$ gestellt. Die Dampfsorption wurde also bei zwei relativen Dampfdruckwerten: 0,55 und 0,98 untersucht. Bei der ersteren findet hauptsächlich die Dampfsorption statt, bei der letzteren aber ist auch die Kapillarkondensation scharf ausgeprägt. Das Ende des Sorptionsgleichgewichtes wurde mit Hilfe des periodischen Abwägens festgestellt. Die Mischungen aus Solen und Suspensionen wurden in folgender Weise hergestellt. Je 1 g der trokkenen Substanz der Kolloidmischungen (Humat + Ton) und entsprechend je 2 g der trockenen Substanz der Suspensionsmischungen (Kaolin + Quarz) wurden zusammengebracht. Die Angaben der Dampfadsorption sind in Prozenten für die absolut trockenen Substanzen ausgedrückt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den Fig. 1, 2, 3, 4, 5 und 6 wiedergegeben und in Tabellen I, II, III, IV, V und VI zusammengestellt.

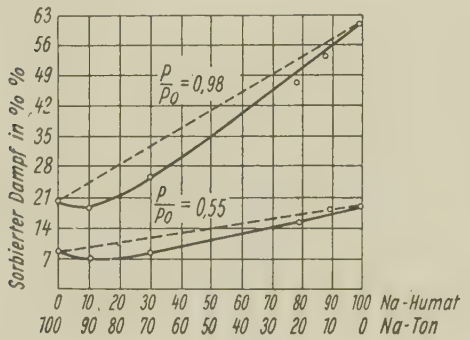


Fig. 1

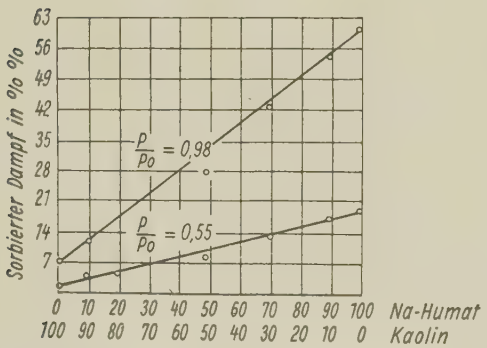


Fig. 2

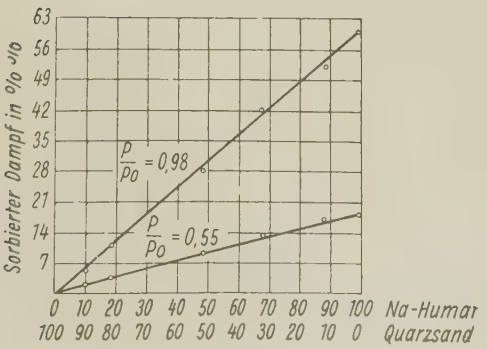


Fig. 3

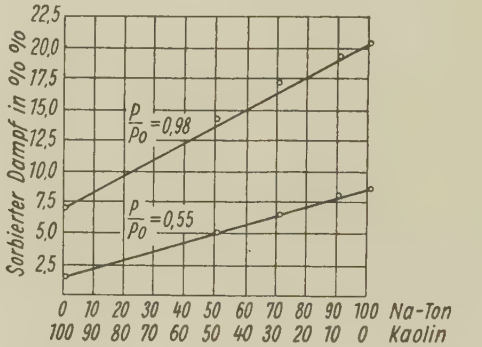


Fig. 4

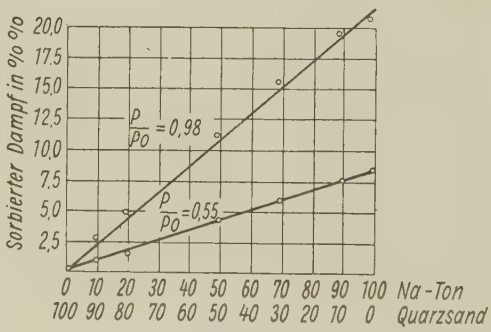


Fig. 5

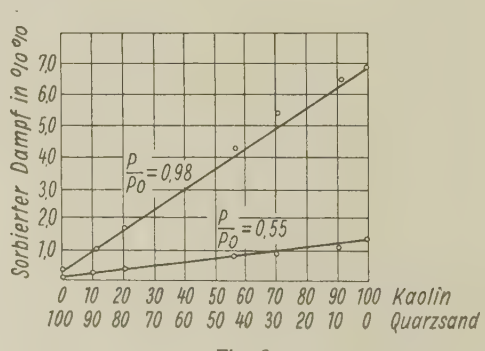


Fig. 6

Wir konnten in den obigen Figuren zeigen, daß das Sorptionsvermögen aller Mischungen mit Ausnahme des Humats mit Ton für Wasserdampf bei $\frac{P}{P_0} = 0{,}55$ und 0,98 additiv ist. Das Sorptionsvermögen von Mischungen des Humats mit Ton ist, wie auch bei den Untersuchungen von M. Tschapek und P. Jourawel, nicht additiv. Im Bereich der Humatkonzentration der Mischung von 10—30 Proz. beträgt die Verminderung des Sorptionsvermögens für Wasserdampf 30 Proz. Es ist auch interessant, daß das Sorptionsvermögen der Mischung nur bei dem Gehalt des Humats von 20—30 Proz. gleich dem Sorptionsvermögen des Tons wird. Ein solches Verhalten des Humat—Ton-Gemisches kann durch

Tabelle I. Wasserdampfsorption der Mischungen des Humats mit Ton in Prozenten.

Nr.	Mischungen	$\frac{P}{P_0} = 0{,}55$		$\frac{P}{P_0} = 0{,}98$	
		berechn.	experim.	berechn.	experim.
1	Ton 100 Proz.	—	8,87	—	20,60
2	Ton 89,2 Proz. + Humat 10,8 Proz.	9,99	7,49	24,98	18,53
3	Ton 70,0 Proz. + Humat 30,0 Proz.	12,00	8,93	32,74	25,59
4	Ton 20,5 Proz. + Humat 79,5 Proz.	17,16	16,14	52,77	47,46
5	Ton 10,7 Proz. + Humat 89,3 Proz.	18,17	18,60	56,73	53,72
6	Humat 100,0 Proz.	—	19,29	—	61,07

Tabelle II. Wasserdampfsorption der Mischungen des Humats mit Kaolin in Prozenten.

1	Kaolin 100 Proz.	—	1,39	—	7,02
2	Kaolin 89,1 Proz. + Humat 9,9 Proz.	3,14	3,96	12,30	12,10
3	Kaolin 80,7 Proz. + Humat 19,3 Proz.	5,84	4,27	18,45	13,54
4	Kaolin 50,6 Proz. + Humat 49,4 Proz.	10,23	8,84	33,72	28,18
5	Kaolin 29,6 Proz. + Humat 70,4 Proz.	13,99	13,71	45,07	42,92
6	Kaolin 9,5 Proz. + Humat 89,5 Proz.	18,52	17,74	55,32	54,84
7	Humat 100 Proz.	—	19,29	—	61,07

Tabelle III. Wasserdampfsorption der Mischungen des Humats mit Quarzsand in Prozenten.

1	Quarzsand 100 Proz.	—	0,15	—	0,30
2	Quarzsand 89,2 Proz. + Humat 10,8 Proz.	2,21	2,07	6,86	5,86
3	Quarzsand 80,3 Proz. + Humat 19,7 Proz.	3,92	3,70	12,27	11,42
4	Quarzsand 51,0 Proz. + Humat 49,0 Proz.	9,53	9,48	30,08	28,62
5	Quarzsand 30,8 Proz. + Humat 69,2 Proz.	13,36	13,47	42,35	43,07
6	Quarzsand 10,7 Proz. + Humat 89,3 Proz.	17,24	18,13	54,57	53,83
7	Humat 100 Proz.	—	19,29	—	61,07

Tabelle IV. Wasserdampfsorption der Mischungen des Kaolins mit Ton in Prozenten.

1	Kaolin 100 Proz.	—	1,39	—	7,02
2	Kaolin 89,3 Proz. + Ton 10,7 Proz.	2,20	—	8,47	—
3	Kaolin 79,1 Proz. + Ton 20,9 Proz.	2,95	—	9,86	—
4	Kaolin 50,6 Proz. + Ton 49,4 Proz.	5,08	5,05	13,73	14,51
5	Kaolin 29,9 Proz. + Ton 70,1 Proz.	6,63	6,67	16,36	17,47
6	Kaolin 10,2 Proz. + Ton 89,8 Proz.	8,10	7,90	19,30	19,66
7	Ton 100 Proz.	—	8,87	—	20,66

Tabelle V. Wasserdampfsorption der Mischungen des Quarzsandes mit Ton in Prozenten.

1	Quarzsand 100 Proz.	—	0,15	—	0,30
2	Quarzsand 89,7 Proz. + Ton 10,3 Proz.	1,05	0,95	2,39	2,81
3	Quarzsand 79,9 Proz. + Ton 20,1 Proz.	1,90	1,76	4,38	4,98
4	Quarzsand 50,0 Proz. + Ton 50,0 Proz.	4,41	4,34	10,45	11,32
5	Quarzsand 30,1 Proz. + Ton 69,9 Proz.	6,25	6,05	14,49	15,58
6	Quarzsand 10,2 Proz. + Ton 89,8 Proz.	7,98	7,49	18,53	19,52
7	Ton 100 Proz.	—	8,87	—	20,40

Tabelle VI. Wasserdampfsorption der Mischungen des Quarzsandes mit Kaolin in Prozenten.

1	Quarzsand 100 Proz.	—	0,15	—	0,30
2	Quarzsand 89,1 Proz. + Kaolin 10,9 Proz.	0,28	0,24	1,03	1,08
3	Quarzsand 79,8 Proz. + Kaolin 20,2 Proz.	0,40	0,30	1,66	1,74
4	Quarzsand 44,0 Proz. + Kaolin 56,0 Proz.	0,84	0,81	4,06	4,28
5	Quarzsand 29,6 Proz. + Kaolin 70,4 Proz.	1,02	0,95	5,03	5,43
6	Quarzsand 9,9 Proz. + Kaolin 90,1 Proz.	1,27	1,18	6,35	6,58
7	Kaolin 100 Proz.	—	1,39	—	7,02

zwei Ursachen hervorgerufen werden: Humat mit Ton können so aktiv zusammenwirken (chemische Reaktion), daß als Endergebnis die Verminderung der Oberfläche und folglich die Verminderung der Sorptionskapazität entstehen kann. Zweitens können Humat mit Ton weniger aktiv zusammenwirken (physikalische Adsorption), wodurch die Verminderung weniger wahrscheinlich, aber immerhin ein Vorgang möglich ist, bei welchem die Mischungskomponenten gegenseitig auf das Sorptionsvermögen vermindernd einwirken werden. Man kann die Verminderung der Sorptionskapazität bei gleicher Kolloidoberfläche bei folgenden Erscheinungen beobachten: a) die Adsorption der Humatmizellen auf der Oberfläche der Tonpartikel und b) die Adsorption der Humatmizellen in innerkristallinen Räumen der Tonpartikel. Im ersten Fall wird der Dampf auf den Stellen der Berührungspunkte der Partikeln weniger sorbiert als im Fall der Abwesenheit solchen Berührungspunktes (Adsorption). Diese Behauptung bleibt auch unter den Bedingungen der „Keilwirkung" dieser Partikel durch den sorbierten Dampf richtig. Der zweite Fall ist experimentell nicht festgestellt worden, aber die Möglichkeit hierzu ist nicht ausgeschlossen.

In der letzten Zeit wurde von L. Easminger und I. Gieseking (27) die innerkristalline Adsorption des Proteins durch Montmorillonit gezeigt. Sie betrachten diese Erscheinung als Polaradsorption. Physikalische innerkristalline Adsorption der geringen Mengen der Humatmizellen muß zur Verstopfung der innerkristallinen Räume wegen der einseitigen Verschiebung des kristallinischen Netzes führen und folglich zur Absonderung desjenigen Teiles des Kristalls, der den Dampf sorbiert. Wahrscheinlich ist in diesem Falle die Verminderung der Sorptionskapazität für Dampf durch Adsorption des Humats in den innerkristallinen Räumen der Tonpartikel und an deren Oberfläche verursacht.

5. In der Literatur finden wir widersprechende Angaben über Umtauschkapazität der Mischungen der organischen Stoffe mit mineralen Bodenteilen. Zum Beispiel hat Barbier (28) gefunden, daß Umtauschkapazität der Mischung der Regel der Additivität untergeordnet ist. Meyers (14) hat keine Unterordnung dieser Regel für Mischungen von Ton mit organischen Stoffen, welche mittels der Wasserauszüge aus Heu, Luzernestroh u. a. erhalten wurden, gezeigt. Später hat Malomachowa Ergebnisse bekommen, welche gegen die Regel der Additivität der Umtauschkapazität von Mischungen von Humat mit Roterden sprechen. Im Jahre 1940 hat Schachtschabel (30) gezeigt, daß Umtauschkapazität von Mischungen der Tonmineralien mit Humat der Regel der Additivität untergeordnet ist, solche widersprechende Angaben und Ergebnisse könnte man dadurch erklären, daß als mineralische und organische Vertreter des Bodens nach ihren Zusammensetzungen und Eigenschaften verschiedene Stoffe genommen wurden. Natürlich ist es schwierig, die Additivität für die Mischungen des Humats mit Roterde zu erwarten, weil in der Roterde bei der Anwesenheit von Solen und Gelen von Al—Fe-Oxyden gegenseitige Koagulation entstehen muß. Im Falle der Anwendbarkeit der Regel der Additivität für die Umtauschkapazität würde diese nicht für die organisch-mineralischen Komplexe in chemischer Hinsicht sprechen (ebenso wie auch nicht für die Kristallisation des Humats auf Ton), wie in der Arbeit von Sideri behandelt ist. Die Additivität dieser Eigenschaften würde für die Zugänglichkeit der ganzen Kolloidoberfläche für Wasser und für Ionen sprechen. Dagegen würde die Abwesenheit der Additivität in den Erscheinungen der Umtausch(Ionen)-adsorption für das Verschwinden eines Teiles der gemeinsamen Oberflächen als Resultat des Vorgangs der Wechselwirkung dieser Kolloide in der Mischung sprechen. Von diesen Überlegungen

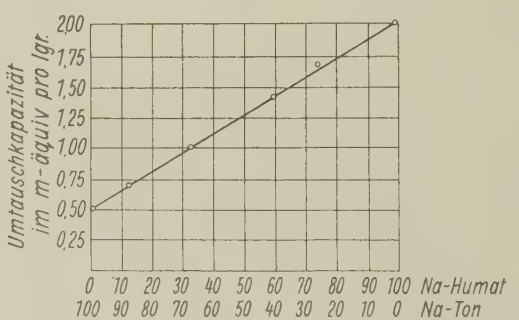


Fig. 7

Tabelle VII. Umtauschkapazität der Mischungen des Humats mit Ton.

Nr.	Mischungen	m-äquiv. pro 1 g Trockensubstanz	
		berechnet	experimentiert
1	Humat 100 Proz.	—	2,03
2	Humat 75 Proz. + Ton 25 Proz.	1,65	1,67
3	Humat 60 Proz. + Ton 40 Proz.	1,42	1,45
4	Humat 34,7 Proz. + Ton 65,3 Proz.	0,99	1,00
5	Humat 13,0 Proz. + Ton 87,0 Proz.	0,70	0,67
6	Ton 100 Proz.	—	0,50

ausgehend, erschien die Erforschung der Umtauschkapazität interessant.

Die Umtauschkapazität wurde nach der Methode Bobko-Askinasi untersucht (Ba··-Methode). Die Ergebnisse sind auf der Fig. 7 und Tabelle VII gegeben.

Wie diese Angaben zeigen, ist die Umtauschkapazität wirklich additiv. Diese Angaben bestätigen kein Verschwinden der Kolloidoberfläche der Mischung (Humat + Ton), folglich ihre Zugänglichkeit für die Lösung. Nach der Genauigkeit der Bestimmung der Umtauschkapazität nach dieser Methode von ca. 0,02—0,05 mg-äquiv. können wir schließen, daß auf Grund dieser Untersuchungen keine Veränderung der Umtauschkapazität von mehr als 5 Proz. besteht. Folglich, wenn die Verminderung der Kolloidoberfläche der Mischung entstehen würde, könnte sie nicht 5 Proz. der gemeinsamen summaren Kolloidoberfläche übersteigen.

6. Die Adsorptionseigenschaften der Kolloide für Wasser (als Dispersionsmittel) kann man nach der Benetzungswärme und nach dem nichtlösenden Raum (N. L. R.) bestimmen. Auf Grund der methodischen und technischen Bedingungen haben wir die Benetzungswärme ausgewählt. Die Untersuchung der Benetzungswärme der Mischungen (Humat + Ton) und die Umtauschkapazität sollen eine Vorstellung des Charakters ihrer Wechselwirkung bilden. In der Tat sollten die Additivität und die Umtauschkapazität die Zugänglichkeit der ganzen Kolloidoberfläche der Mischung für das benetzende Wasser klären. Im allgemeinen sind bei der Entscheidung der anologen Fragen (ob ein Zusammenhang mit dem Verschwinden von Oberfläche besteht) solche Untersuchungsmethoden die genauesten, welche auf der Analyse der Adsorptionserscheinungen beruhen. Die Benetzungswärme wurde im Kalorimeter bestimmt. Die durchgeführten Versuche, deren Ergebnisse in der Fig. 8 und in Tabelle VIII wiedergegeben sind, haben gezeigt, daß die Benetzungswärme der Mischungen mit Wasser die additive Eigenschaft wiedergibt, d. h. die Benetzungswärmen des Humats und des Tones.

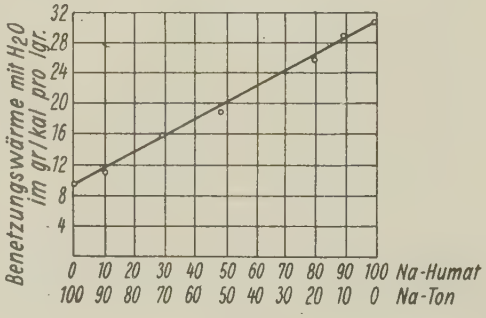


Fig. 8

Tabelle VIII. Benetzungswärme der Mischungen des Humats und Tons mit Wasser.

Nr.	Mischungen	g/cal. pro 1 g Trockensubstanz	
		berechnet	experimentiert
1	Humat 100 Proz.	—	30,87
2	Humat 89,33 Proz. + Ton 10,67 Proz.	28,58	29,30
3	Humat 79,54 Proz. + Ton 20,46 Proz.	26,59	26,49
4	Humat 50,00 Proz. + Ton 50,00 Proz.	20,40	18,85
5	Humat 29,98 Proz. + Ton 70,02 Proz.	16,22	16,07
6	Humat 10,80 Proz. + Ton 89,20 Proz.	12,21	11,27
7	Ton 100 Proz.	—	9,95

Im Bereich der Bestimmungsgenauigkeit erweist sich die Benetzungswärme als additive Eigenschaft der Mischungen des Humats und Tones. Bei der Genauigkeit von etwa 1 g/cal kann man behaupten, daß die Veränderung der Mischungsoberfläche nicht mehr als 5 Proz. erreicht. Bei Durchführung dieser Versuche ist unwillkürlich die Idee entstanden, die Stufe der Zugänglichkeit der Mischung an Kolloidoberflächen in unpolaren Flüssigkeiten zu erklären. Wir haben diese Ergebnisse in Fig. 9 und Tabelle IX gezeigt, für den Fall der Benetzung der Mischungen mit Benzol ist keine Additivität vorhanden, jedoch beobachtet man verminderte Werte. In Zusammenhang mit verminderten Werten vergrößert sich scharf die Hydrophilität der Mischung, welche durch die Verhältnisse der Benetzungswärme mit Wasser oder mit Benzol bestimmt ist.

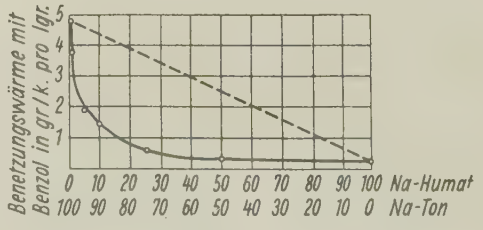


Fig. 9

Tabelle IX. Benetzungswärme der Mischungen des Humats und Tons mit Benzol.

Nr.	Mischungen	g/cal. pro 1 g Trockensubstanz	
		berechnet	experimentiert
1	Humat 100 Proz.	—	0,34
2	Humat 50 Proz. + Ton 50 Proz.	2,57	0,34
3	Humat 25 Proz. + Ton 75 Proz.	3,68	0,60
4	Humat 10 Proz. + Ton 90 Proz.	4,35	1,48
5	Humat 5 Proz. + Ton 95 Proz.	4,58	1,90
6	Humat 1 Proz. + Ton 99 Proz.	4,75	3,80
7	Ton 100 Proz.	—	4,80

Es ist interessant, daß schon geringe Mengen des Humats (bis 5 Proz.) merkbaren hydrophilisierenden Einfluß ausüben. Wie geht dieser hydrophilisierende Einfluß vor sich? Wie schon gezeigt, wird diese Erscheinung durch die Verminderung der Benetzungswärme mit Benzol hervorgerufen. Die Dispersität des Humats ist bedeutend höher als die Dispersität des Tons, deshalb muß sich verständlicherweise bei der Austrocknung die Humatschicht auf den Tonpartikeln ablagern, aber nicht umgekehrt. Als Mittelwert kann man die Dispersität des Humats $\approx 10^{-6}$ cm und des Tons $\approx 10^{-5}$ cm annehmen. Man muß bedenken, daß sich bei der Austrocknung des Sols auf den mineralischen Partikeln eine Humatschicht von ungleichmäßiger Dicke bildet, ebenso wie sich die Schicht der Stoffe bei Austrocknung des Soltropfens auf der Glasplatte bildet. Die geringe Dicke der Humatschicht macht es auch wahrscheinlich, daß Benzol die mineralische Oberfläche nicht unmittelbar benetzt. Bei weiterer Benetzung mit Benzol benetzt das letztere nur die äußere Oberfläche des Humats und gelangt nicht vollständig zwischen die mineralischen Partikeln und das Humat. Auf solche Weise könnten wir zur älteren Vorstellung über innere und äußere Oberflächen der Böden (Mitscherlich) zurückkehren, welche für das Wasser und die organische Flüssigkeit ungleich zugänglicher ist.

Bei Benetzung der Mischung von Na⁺-Humat + Na⁺-Ton mit Wasser entsteht die „Keilwirkung" der Wasserteilchen und später Peptisation, demzufolge wird die ganze Kolloidoberfläche gleichmäßig zugänglich für das benetzende Wasser. Die Humatschicht auf mineralischen Partikeln, welche sich bei Austrocknung gebildet hat, kann man nicht unbedingt als Kristallisation auf dem Humus betrachten.

7 Die Schutzwirkung der Kolloide, wie bekannt, entsteht nämlich als Resultat der Adsorption des Schutzkolloides durch die zu schützenden Kolloide. Insofern sind in der Literatur die Humatkolloide als schützende für die mineralischen Bodenpartikeln zu betrachten. Es war nun interessant, die Adsorption derselben durch den mineralischen Bodenanteil zu erforschen.

Die Aufstellung solcher Untersuchungen ist unter der Bedingung möglich, daß der Adsorbent (geschützte Kolloide) hochdispergiert und nicht peptisiert ist. Diesen Forderungen entsprechen die Xerogele: $(SiO_2)\,nH_2O$; $(Al_2O_3)\,nH_2O$; Kohle und andere.

Die Bodenkoagele (die natürlichen Böden) müssen aus diesem Verzeichnis ausgeschaltet werden, da sie infolge der Umtauschadsorption des Humates koagulieren können und einen Eindruck der Adsorptionsfähigkeit vortäuschen. Um die Adsorption durch die Humuskoagulation nicht zu beeinflussen, ist es notwendig, daß die kompensierenden Ionen des Adsorbents Alkaliionen sind. Gemäß diesen Forderungen wählten wir Silikagel, welches bei alkalischer Reaktion erhalten wurde. Die Adsorption des Humats auf Silikagel wurde nach der kolorimetrischen Methode erforscht. Eine Einwaage ~ 2 g Silikagel wurde mit 15 ccm Humat der verschiedenen Konzentration geschüttelt. Nach Dekantieren wurde bis zur völligen Sedimentation der suspendierten Silikagelpartikel zentrifugiert. Dann wurde die Lösung im Kolorimeter untersucht. Als Musterlösung diente die ursprüngliche Lösung des Humates von bekannter Konzentration. Die angeführten Versuche (siehe Fig. 10) zeigten, daß wirklich nur eine geringe Menge von Humat durch Silikagel aus der Lösung adsorbiert wurde.

Leider war es unmöglich, wegen der intensiven Färbung die Adsorption in höherer Konzentration zu erforschen (jedoch würde Verdünnung

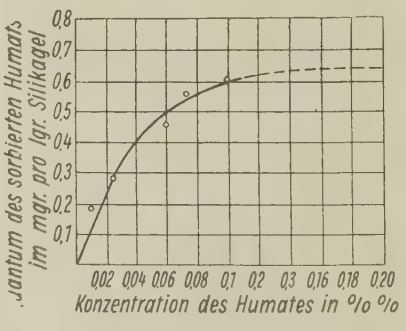


Fig. 10

Tabelle X. Adsorption des Humats mit Silikagel (im mg/pro 1 g Silikagel).

Nr.	Humatkonzentration in Prozenten: Ausgangskonzentration (C)	Gleichgewichtskonzentration (C_2)	$C_1 - C_2 = \Delta C$	$x = \frac{\Delta C \cdot P \cdot 1000}{100 \cdot m}$ *)
1	0,010	0,0075	0,0025	0,19
2	0,025	0,0212	0,0038	0,28
3	0,060	0,0540	0,0060	0,45
4	0,075	0,0675	0,0075	0,56
5	0,100	0,0920	0,0080	0,60

*) ΔC = in Proz., d. h. g pro 100 g Lösung; m = Gewicht des Silikagels in Gramm; P = Menge Sols in ccm; x = Menge des adsorbierten Humats in mg pro 1 g Silikagel.

zu Ungenauigkeiten in der Bestimmung führen).

8. Man kann auf den Charakter der Wechselwirkung zwischen Humat und Ton aus der Oxydationsfähigkeit des Humates in Gegenwart von Ton schließen. Aus der Literatur ist es bekannt, daß der Bodenhumus sich nicht völlig oxydieren läßt. Für die Erreichung bedeutender Oxydation des Humus, und zwar mit $K_2Cr_2O_7$, wurde empfohlen, konzentrierte Schwefelsäure anzuwenden und die Dauer des Siedens bis 15 Minuten zu vergrößern. Bei der Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Humat und Ton war es interessant, die Rolle der Oxydation des Humats zu klären. Wenn der Ton ein indifferenter Stoff für Humat wäre, so könnte er nicht die Oxydation desselben beeinflussen. Dagegen müßte sich jede Wechselwirkung zwischen Humat und Ton (chemische oder adsorptive Wechselwirkung) in der Oxydation des Humats widerspiegeln. Die Oxydation wurde nach der Methode von Tjurin durchgeführt. Die Ergebnisse sind auf Fig. 11 und Tabelle XI gegeben.

Die Ergebnisse zeigen, daß sich das Humat in der Anwesenheit des Tones weniger oxydiert und daß bei diesem Vorgange eine geringe Menge von nicht oxydiertem Humus zurückbleibt. Das kann man nicht durch die Abgabe des oxydierenden Stoffes auf die Oxydation des Tones erklären, da die entsprechende Fehlermöglichkeit ausgeschlossen wurde. Diese Tatsache spricht unbedingt dafür, daß sich in der Mischung des Humats mit Ton eine Menge von Stoffen mit intensiver Wechselwirkung befindet. Jedenfalls stellen

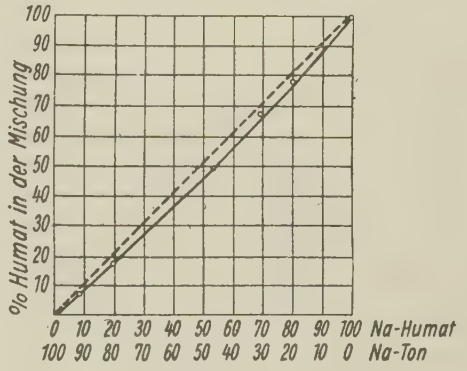


Fig. 11

Tabelle XI. Die Oxydierung des Humats in den Mischungen Humat + Ton.

Nr.	Mischungen in Prozenten	Humat in Prozenten
1	Humat 100	100
2	Humat 79,71 + Ton 20,29	78,03
3	Humat 70,21 + Ton 29,79	66,06
4	Humat 53,87 + Ton 46,13	49,10
5	Humat 19,89 + Ton 80,11	17,69
6	Humat 9,28 + Ton 90,72	7,72
7	Humat 4,55 + Ton 95,45	3,87
8	Humat 1,69 + Ton 98,31	0,998
9	Ton 100	0,000

Tabelle XII. Die Oxydierung des Humats in den Mischungen Humat + $Fe(OH)_3$-Sol.

Nr.	Humat in der Mischung in g	$Fe_2O_3 n H_2O$ in der Mischung in g*)	Humatgehalt in den Mischungen in g	Dasselbe in Proz. zur anfängi. Menge	Anmerkungen
1	0,0248	—	0,0248	100	
2	0,0248	0,45	0,0182	73,4	Nicht völlig koaguliert. Überschuß des Humats
3	0,0240	0,90	0,0172	69,3	Völlige gegenseitige Koagulation
4	0,000	0,90	0,0000**)	0,00	

*) Trockener Stoff wurde durch die Austrocknung bei 105° C bestimmt.
**) Der Versuch für die Bestimmung der Verbesserung auf die Oxydation des trockenen Stoffes des Eisenhydrosols.

diese Stoffe keine einfache mechanische Mischung dar. Es ist interessant, die Angaben über die Oxydationsfähigkeit des Humats anzuführen, welche durch das positiv geladene Eisenhydrosol koaguliert wurde.

In diesen Versuchen sind ca. 30 Proz. des Humats nicht oxydiert geblieben. Es ist zur Zeit schwierig zu sagen, welcher Vorgang bei der Oxydation von Humat in der Anwesenheit anderer Kolloide vor sich geht. Aber es ist unzweifelhaft, daß sich in den Mischungen eine aktivere Wechselwirkung (chemische Reaktion, Adsorption) entwickelt (Tab. XII).

9. Wie schon oben gezeigt wurde, nehmen mehrere Forscher an, daß das Humat die Rolle des Schutzkolloides für Ton und allgemeiner für mineralische Bestandteile des Bodens spielt. Aber, wie es uns scheint, befinden sich in keiner Ausführung die Angaben für solche Ergebnisse. Die Schutzwirkung besteht in der Adsorption der hochbeständigen Partikel irgendeines lyophilen Sols auf der Oberfläche der lyophilen Partikel, demzufolge verhüten sie eine unmittelbare Berührung miteinander und somit eine Aggregation.

Aus dieser Definition der Schutzwirkung kann man folgern: erstens, für die Verwirklichung des völligen Schutzes ist eine minimale Menge des lyophilen Sols notwendig und eine weitere Zugabe desselben kann die Stabilität des Systems nicht beeinflussen. Zweitens, die geschützten Kolloide müssen alle Eigenschaften der Schutzkolloide annehmen. Von diesem Standpunkt aus mußten wir ganz bestimmt gegen die Ansicht Stellung nehmen, dem Humat die Rolle des Schutzkolloides zuzuschreiben. In der Tat ist keine dieser Anschauungen, welche die Schutzwirkung charakterisieren, für Humat in seinen Mischungen mit Ton charakteristisch. Erstens ist Humat kein lyophiles Kolloid [A. Boutaric, S. Thevent (34)], es nimmt eher eine Zwischenstellung zwischen den lyophilen und lyophoben Kolloiden ein. Obwohl die Tatsache von Schutzeigenschaften anorganischer Kolloide beobachtet wurde, speziell des Hydrosols des typisch lyophoben Kolloides: des Goldhydrosoles, kann diese Ausnahme nicht auch auf unsere zwei Bodenkolloide ausgedehnt werden, um so mehr, weil das geschützte Kolloid (Ton) kein typisch hydrophobes Kolloid ist. Zweitens erhöht das Humat die Stabilität der tonigen Suspension und mit fortschreitender Humatzugabe vergrößert sich diese Stabilitätserhöhung, was nicht charakteristisch für die Schutzwirkung ist. Aus dem zweiten Satz ergibt sich eine Tatsache, welche im augenscheinlichen Widerspruch mit der Schutzwirkung steht, und zwar hat das geschützte Kolloid andere Eigenschaften als das Schutzkolloid. Endlich darf das Schutzkolloid in einer Menge, welche für den Schutz ungenügend ist, nicht die Stabilität des geschützten Kolloides vergrößern, sondern vermindern (sensibilisieren). Diese Erscheinung beobachten wir nicht an der Mischung von Humat mit Ton. Die Erhöhung der Stabilität der tonigen Suspensionen und Sole in Anwesenheit des Humats entspricht nicht völlig der Theorie der Schutzwirkung. Bisher wurde die Stabilität der Mischungen des Humats mit Ton bei verschiedenen Konzentrationen (von 0—100 Proz.) untersucht. Es wäre auch interessant, den Einfluß des p_H-Wertes des schützenden und des ge-

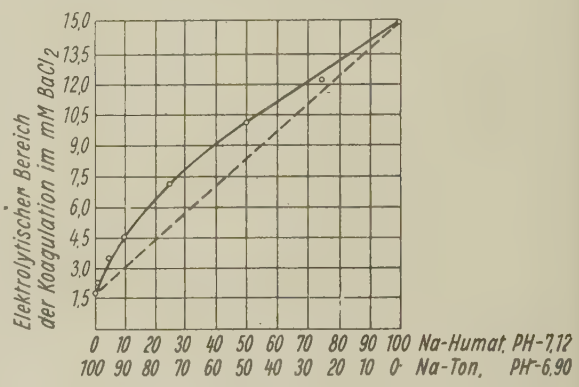


Fig. 12

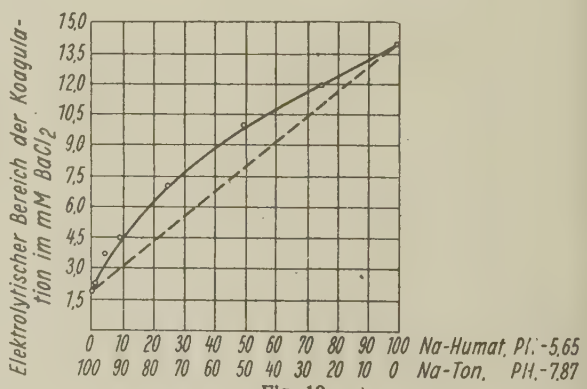


Fig. 13

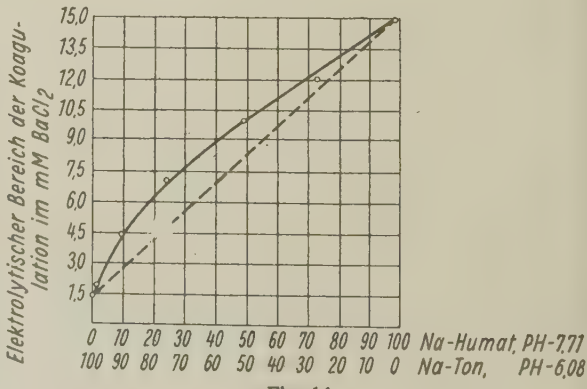


Fig. 14

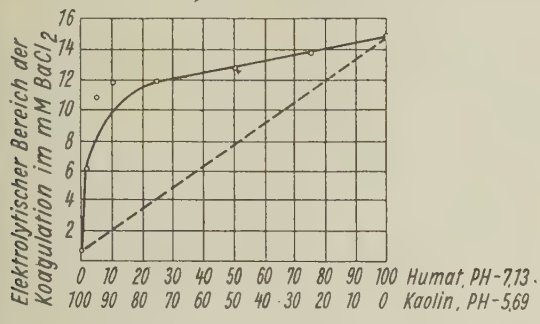


Fig. 15

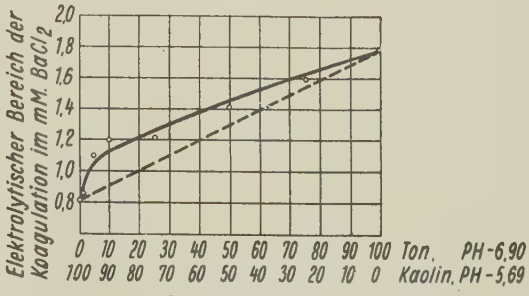


Fig. 16

Tabelle XIII. Elektrolytischer Bereich der Koagulation im mMol $BaCl_2$.

Nr.	Mischungen	Ton p_H 7,87 Humat p_H 5,65	Ton p_H 6,08 Humat p_H 7,71	Ton p_H 6,90 Humat p_H 7,12
1	Ton 100 Proz.	1,8	1,4	1,7
2	Ton 99,9 Proz. + Humat 0,1 Proz.	1,8	1,4	1,8
3	Ton 99,0 Proz. + Humat 1 Proz.	2,2	1,9	2,1
4	Ton 95,0 Proz. + Humat 5,0 Proz.	3,6	3,2	3,4
5	Ton 90,0 Proz. + Humat 10,0 Proz.	4,4	4,4	4,4
6	Ton 75,0 Proz. + Humat 25,0 Proz.	7,0	7,0	7,0
7	Ton 50,0 Proz. + Humat 50,0 Proz.	10,0	10,0	10,0
8	Ton 25,0 Proz. + Humat 75,0 Proz.	12,0	12,0	12,0
9	Humat 100 Proz.	14,0	15,0	15,0

Tabelle XIV. Elektrolytischer Bereich der Koagulation im mMol $BaCl_2$.

Nr.	Mischungen in Prozenten	mMol $BaCl_2$
1	Kaolin 100.	0,8
2	Kaolin 99 + Humat 1 .	6,0
3	Kaolin 95 + Humat 5 .	11,0
4	Kaolin 90 + Humat 10 .	12,0
5	Kaolin 75 + Humat 25 .	12,0
6	Kaolin 50 + Humat 50 .	13,0
7	Kaolin 25 + Humat 75 .	14,0
8	Humat100 .	15,0

Tabelle XV. Elektrolytischer Bereich der Koagulation im mMol $BaCl_2$.

Nr.	Mischungen in Prozenten	mMol $BaCl_2$
1	Kaolin 100.	0,8
2	Kaolin 99 + Ton 1 . . .	0,8
3	Kaolin 95 + Ton 5 . . .	1,1
4	Kaolin 90 + Ton 10 . . .	1,2
5	Kaolin 75 + Ton 25 . . .	1,2
6	Kaolin 50 + Ton 50 . . .	1,4
7	Kaolin 25 + Ton 75 . . .	1,6
8	Ton100 . . .	1,8

schützten Kolloides festzustellen, wie dies einige Forscher [A. v. Buzágh (6)] an Versuchen mit Kaolin durchführten.

Die elektrolytische Koagulationsschwelle wurde an der gesamten Versuchsreihe im Reagenzglas bei wechselnder Elektrolytmenge ($BaCl_2$) und bei wechselnder Wassermenge (1—9 ccm) unter Konstanthaltung der Sol- und Suspensions-(1 Proz.)-Mengen festgestellt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Fig. 12, 13, 14, 15, 16 und den Tabellen XIII, XIV, XV angeführt.

Die Untersuchungen zeigen, daß die elektrolytische Koagulationsschwelle der Mischungen bedeutend höher liegt (besonders für die Mischung von Humat mit Kaolin), als graphisch nach der Regel der Additivität (punktierte Linien auf den Fig. 12—16) zu erwarten war, wobei der p_H-Wert der Kolloide praktisch die Kurve der Koagulationsschwelle nicht beeinflußt.

Es ist interessant, daß die Mischung von Ton und Kaolin sich ähnlich verhält. Bevor die Frage nach der Beziehung dieser Erscheinung zum Schutzkolloid zu lösen war, wurde es notwendig, die elektrolytische Koagulationsschwelle der Mischungen von zwei gleichnamig geladenen Kolloiden, speziell von Ton mit Humat, theoretisch zu berechnen. Wie bekannt, ist keine allgemein übliche Theorie der Stabilität der lyophoben Kolloide vorhanden, und die zur Zeit existierende Theorie ist mehr als Arbeitshypothese, denn als echte Theorie aufzufassen [Wo. Ostwald (37), A. Rabinowitsch (38)]. Deshalb konnte man bis jetzt diese Frage nicht theoretisch lösen; leider ist sie experimentell auch nicht gelöst[2]). Es scheint keine Grundlagen zu geben, die eine Additivität der elektrolytischen Koagulationsschwellen für

[2]) Der Verfasser hat keine Literaturangaben über die Stabilität von Mischungen mit zwei gleichnamig-geladenen Kolloiden gefunden.

Mischungen von zwei gleichnamig geladenen Kolloiden erwarten lassen. Da man bei der Koagulation des Kolloids mit der Mischung zweier Elektrolyte die Erscheinungen von Antagonismus, Sinergismus und Additivität auch bei der Koagulation von Mischungen zweier Kolloide beobachtet, müßte entweder Additivität oder die Abweichungen der Additivität (Hebung oder Senkung der Schwelle) untersucht werden. Man kann die Möglichkeit einer Wechselwirkung der Ionen in Mischungen mit doppelter elektrischer Schicht der Mischungskolloide nicht verneinen.

Wenn wir mehr oder weniger die Zusammensetzung der äußeren (kompensierenden) Ionenschicht dieser Kolloide kennen, so ist die Zusammensetzung einer inneren Ionenschicht desselben fast völlig unbekannt. Die Ionen-Wechselwirkung der doppelten Schicht der Kolloide einer Mischung muß zur Hebung oder Senkung der Stabilität der Kolloidmischung führen. Die Tatsache, daß solche Erscheinungen der Stabilitätserhöhung einer Kolloidmischung auch im Falle Kaolin mit Ton beobachtet wurden (wo sich am wenigsten eine Schutzerscheinung erwarten läßt), spricht dafür, daß es sich hier wahrscheinlich um eine gewöhnliche Erscheinung von nicht additivem Verhalten der Kolloide in der Mischung handelt.

Wie richtig diese Voraussetzung ist, wird die Zukunft zeigen, wenn diese Erscheinung (die Stabilität der Kolloidmischung) in größerer Anzahl an reinen Objekten untersucht sein wird.

10. Nach R. Zsigmondy (31) haben wir die Schutzwirkung unmittelbar ultramikroskopisch erforscht. Da bei dem Schutz des einen Kolloides durch das andere eine Adsorption (Verbindung) der Partikeln entstehen muß, kann offensichtlich mit Hilfe der ultramikroskopischen Beobachtungen die Anwesenheit und Abwesenheit des schützenden Kolloides festgestellt werden. Bei der Erscheinung müssen wir erstens die Adsorption (d. h. Verbindung) der Partikeln beobachten und zweitens muß die Zahl der Partikeln sich vermindern, wenn jedes aggregierte Teilchen als einzelnes Teilchen betrachtet wird. Da die aus festem Stoff bestehenden Kolloide und speziell die Bodenkolloide bei der Adsorption sich nicht völlig vereinigen können, ähnlich zwei Flüssigkeitstropfen, kann man die Anwesenheit solcher aggregierter Partikel in dem Sol mit Hilfe des Ultramikroskopes feststellen.

Wenn es schwierig wäre, in einigen Fällen die Anwesenheit oder Abwesenheit der aggregierten Partikel festzustellen, so muß die Berechnung der Teilchenzahl je Volumeneinheit die Anwesenheit oder Abwesenheit annähernd zeigen.

Da die Berechnung nur bei Anwesenheit von nicht mehr als 5—6 Partikeln im Sichtfeld möglich ist, berechneten wir die Partikel in den 100fach verdünnten Solen. In den konzentrierten Solen wurde nur qualitative Anwesenheit oder Abwesenheit der aggregierten Partikeln festgestellt. Die Verdünnungen der Sole wurden aus konzentrierten Mischungen derselben hergestellt. Für die Beobachtungen wurden dieselben Sole wie bisher genommen: Na-Humat und Na-Ton. Der gewonnene Na-Ton war weniger dispers als das Na-Humat; für die ultramikroskopischen Beobachtungen aber ist es erwünscht, Sole von mehr oder weniger gleicher Dispersität zu haben. Deshalb wurde dem Na-Ton die oberste Schicht nach dem langen Stehen (einige Monate) genommen.

Die mikroskopische und ultramikroskopische Beobachtung hat gezeigt, daß alle Partikel von Na-Ton unbedingt kleiner als 10^{-5} cm, also kolloid waren. Die Mischung dieser Sole wurde durch die Mischung von 10 ccm Na-Humat mit 10 ccm Na-Ton gewonnen. Die Lösungen wurden bis 1 Proz. verdünnt. Nach längerem Stehen wurde diese Mischung bis zur geforderten Konzentration verdünnt. Diese Sole wurden zur ultramikroskopischen Untersuchung benutzt.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle XVI zusammengefaßt. Folglich, entweder bestätigen oder verneinen die Verbindungen den Schutz. Wie bekannt ist, besitzt man im Ultramikroskop die Möglichkeit, die Partikel mit Durchmessern bis $2 \cdot 10^{-7}$ cm, also fast bis zur oberen Grenze

Tabelle XVI. Quantitative Untersuchungen der Teilchenkonzentration der Mischungen.

Nr.	Sole	Konzentration	Die Zahl der Berechnungen	Mittlere Werte der Teilchen im 1. L. Sol	Anmerkungen
1	Na'-Humat	1	—	—	
2	Na'-Humat	0,1	—	—	
3	Na'-Humat	0,02	100	$1{,}7 \cdot 10^{12}$	Im Sichtfeld werden keine Aggregierteilchen gesehen.
4	Na'-Ton	0,5	—	—	
5	Na'-Ton	0,05	—	—	
6	Na'-Ton	0,01	100	$3{,}5 \cdot 10^{12}$	
7	Na'-Humat + Na'-Ton	0,75	—	—	
8	Na'-Humat + Na'-Ton	0,075	—	—	
9	Na'-Humat + Na'-Ton	0,015	100	$5{,}3 \cdot 10^{12}$	

der kolloiden Dispersität, zu beobachten. Bei unseren Untersuchungsobjekten ist es schwierig, die Anwesenheit der bedeutenden Menge der Partikeln mit weniger als $2 \cdot 10^{-7}$ cm vorauszusetzen. Beide Sole (Humat und Ton) sind polydispers und der mittlere Partikeldurchmesser liegt in der Größenordnung von ca. 10^{-6} cm für Humat und 10^{-5} cm für Ton. Da es verständlich ist, daß wir die Partikel von weniger als $2 \cdot 10^{-7}$ cm Durchmesser nicht unmittelbar sehen können, können wir nichts über ihr Verhalten in der Mischung von Humat mit Ton sagen. Für ultramikroskopische Beobachtungen wurde das Kardioid-Ultramikroskop angewendet. Die Tiefe der Quarzkammer, welche durch Einstellung auf das Deckglas und auf den Boden der Kammer bestimmt wurde, war wenig veränderlich und im allgemeinen gleich $2 \cdot 10^{-4}$ cm.

Die Beobachtungen wurden mit dem Diaphragma von Erlich durchgeführt. Mit letzterem wurde eine kleine Oberfläche im Sichtfeld abgesondert. Nach der Messung mit Hilfe des Objektmikrometers beträgt diese Oberfläche $4 \cdot 10^{-6}$ qcm. Folglich beträgt das Volumen des Sols $8 \cdot 10^{-10}$ qcm. Die Beobachtungen wurden nur bei einer Tiefe der Kammer von ca. $2 \cdot 10^{-4}$ cm gemacht. Bei Berechnung der Menge der Kolloide im Sol haben wir die Zahl der Kolloidpartikel des dreimal destillierten Wassers subtrahiert und so die Zahl der Kolloidpartikel im Sol bekommen (von 150 Ablesungen). Die oben angeführten Angaben zeigen keine Aggregation der ultramikroskopischen Partikeln in der Mischung. Diese Ergebnisse schließen jedoch eine mögliche Aggregation und Adsorption von Tonpartikeln mit Humatpartikeln nicht aus, wenn der Durchmesser der Partikeln kleiner als $2 \cdot 10^{-7}$ cm ist, d. h. wenn die Partikeln den molekularen Ausmaßen nahe stehen. In der Arbeit von D. Sideri (15, 16, 17), der die „Kristallisation von Humat auf Ton" vorausgesetzt hat, nimmt die mikroskopische Forschung (der Schliffe) der Mischungen von Humat und Ton eine wichtige Stelle ein. Es scheint in dieser Frage bei D. Sideri ein bedeutender Widerspruch zwischen den tatsächlichen Angaben und ihrer Beobachtung zu bestehen. D. Sideri spricht von Humatschichten, von schützenden, adsorbierenden und kristallisierenden auf der Oberfläche des Tons, d. h. von den Erscheinungen, die für mikroskopische Forschung nicht geeignet sind. In der Tat hat er die mikroskopischen Werte nur bei 80 bis 100facher Vergrößerung beobachtet; die von Sideri beobachteten Schichten haben nichts gemeinsam mit den Schichten, von welchen er spricht.

Unsere Untersuchung (der Schliffe) der Mischungen von Humat und Ton hat diese Schlußfolgerungen völlig bestätigt. Sogar bei 1400facher Vergrößerung in direktem Licht (mit Immersion) kann man nicht die Anwesenheit irgendwelcher Schichten in der Mischung des Humats und Tons finden. Im Lichtfelde beobachtet man eine gleichmäßige Färbung. Ein analoges Bild beobachtet man in auffallendem Licht. In Sideris Arbeit sind auch interessante Hinweise auf die Gewinnung wasserbeständiger Aggregate durch Mischung von Na-Humat mit Na-Ton, sowie auch Na-Ton mit Sand enthalten. Die Prüfung dieser Versuche hat die Ergebnisse von Sideri nicht bestätigt. Alle diese Aggregate wurden völlig mit Wasser peptisiert und hatten keine Festigkeit im Wasser. Wahrscheinlich hat Sideri in seinen Arbeiten irgendeinen methodischen Fehler gemacht.

11. Die Betrachtung der Untersuchungsergebnisse beginnen wir bei Adsorptionserscheinungen der Mischungen, welche den Charakter der Wechselwirkung zwischen Humat und Ton zeigen können.

Die Bestimmung der Umtauschkapazität und Benetzungswärme der Mischung hat gezeigt, daß diese Eigenschaften im Bereich der Genauigkeit additiv sind, d. h. sich aus den Eigenschaften der Komponenten Humat und Ton zusammensetzen.

Bei der Bestimmungsgenauigkeit bis 5 Proz. können wir genau angeben, daß etwa 95 Proz. der gesamten Oberfläche der Mischungskolloide für die Ionen und Moleküle der Lösung zugänglich sind. Wenn folglich die Verminderung der ganzen Oberfläche infolge der Wechselwirkung des Humats mit Ton entsteht, so muß diese Verminderung weniger als 5 Proz. der gesamten Oberfläche dieser Kolloide betragen.

Die Bestimmung der Dampfadsorption durch Mischungen hat gezeigt, daß diese Eigenschaft nicht der Regel der Additivität untergeordnet ist. Die Sorptionskapazität für den Wasserdampf der Mischungen erscheint niedriger im Vergleich zu den nach der Regel der Additivität berechneten. Es ist interessant, daß die Verminderung der Sorptionskapazität für den Wasserdampf bei Mischungen von Kaolin und Humat überhaupt nicht vorhanden ist. Es ist schwierig, dieses Verhalten der Humat—Ton-Mischung zu erklären. Man kann folgende Voraussetzung machen: bei der Austrocknung der Mischung des Humats mit Ton können die inneren Räume derselben durch die Humatpartikeln „verstopft" werden, infolgedessen kann ein Teil der Tonoberfläche von den sorbierenden Dämpfen isoliert werden. Folglich wurde die Sorption bei diesen Versuchen nicht unter Gleichgewichtsbedingungen untersucht.

Man kann also nicht die Verminderung der Sorptionskapazität der Mischungen des Humats mit Ton für Wasserdampf als Beweis der Verminderung der gesamten Oberfläche infolge der Wechselwirkungen betrachten. Die Abwesenheit der Oberflächenverminderung von Humat—Ton-Mischungen widersprechen nicht den Angaben der unmittelbaren Untersuchung der Humatadsorption durch alkalisches Silikagel. Wie schon oben gesagt, ist die Auswahl von diesem Silikagel auf Grund folgender Eigenschaften gemacht worden: der Adsorbent muß mit alkalischen Metallen gesättigt sein und darf gleichzeitig nicht peptisieren.

Die gewonnenen Angaben zeigen, daß das Humat tatsächlich von Silikagel adsorbiert wird, wobei diese Adsorption durch äußerst geringe Werte auffällt (< 1 mg pro 1 g Adsorbent—Silikagel). Zur Zeit ist dieser Adsorptionsvorgang schwer zu klären, d. h. ob eine Adsorption der Mizellen oder der Moleküle oder endlich der Anionen der organischen Verbindungen vorliegt, obgleich eigene Angaben (siehe unten) eher für die Adsorption von Molekülen oder Ionen als von Mizellen sprechen.

Ein Teil des Humats der Mischung oxydiert sich sehr schlecht. Dieser Umstand bestätigt das Vorhandensein von mit Ton aktiv in Wechselwirkungen getretenem Humat.

Endlich haben die ultramikroskopischen Untersuchungen gezeigt, daß die Teilchenkonzentration der Mischungen die additive Eigenschaft der die Mischung zusammensetzenden Kolloide darstellt, d. h. aus der Teilchenkonzentration des Humats und des Tons besteht. Die Additivität der Teilchenkonzentration spricht für die Abwesenheit der Teilchenaggregation. Man kann aber diese Schlußfolgerung nur auf die ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen beziehen. Es ist unmöglich, die Aggregation der Teilchen von $< 2 \cdot 10^{-7}$ cm Durchmesser mit der ultramikroskopischen Methode zu erschließen.

Das oben Gesagte gibt den Grund zu der Voraussetzung, daß die Aktivwechselwirkung in den Mischungen eben in dem hochdispersen Teile des Humats mit Ton entsteht. Die Polydispersität des durch alkalischen Auszug gewonnenen Humats ist unzweifelhaft.

Nach der Meinung mehrerer Forscher: Sokolowski (36), Tjurin (23) u. a. entsteht das Humat infolge der Kondensation aus den molekularen leichtlöslichen Verbindungen. Die Existenz der Wechselwirkung von molekularen und iondispersen Verbindungen des Humats, welche im Ultramikroskop unsichtbar sind, mit dem Ton scheint zu bestehen.

Die Rolle dieser Verbindungen im Adsorptionsvermögen des Humats ist gering, deshalb können wir die Veränderung des Sorptionsvermögens der Humat—Ton-Mischung nicht feststellen.

Auf solche Weise haben die Untersuchungen der Umtauschkapazität und Benetzungswärme der Mischungen, Oxydationsfähigkeit des Humats mit $K_2Cr_2O_7$, Adsorptionsfähigkeit mit Silikagel und endlich der Teilchenkonzentration der Mischung mit Hilfe des Ultramikroskops gezeigt, daß die Mischung des Humats mit Ton hauptsächlich eine mechanische Mischung darstellt. Nach unserer Meinung tritt ein geringer Anteil des Humats der Mischung (etwa 5 Proz.) mit dem Ton aktiv in Wechselwirkung (Adsorption, chemische Reaktion usw.). Das oben Gesagte stimmt mit den Angaben der elektrolytischen Koagulationsschwelle der Mischungen des Humats mit Ton überein. Die elektrolytische Koagulationsschwelle ist, wie sich erwies, nicht der Regel der Additivität untergeordnet. Die Stabilität der Mischungen ist etwas höher im Vergleich mit der nach der Regel der Additivität berechneten.

Ähnliche Verhältnisse sind auch für die Mischung von Kaolin mit Ton gültig. Es ist unmöglich, die Erhöhung der Stabilität toniger Suspensionen und Sole in Anwesenheit von Humat als Kolloidschutz im Sinne von R. Zsigmondy zu betrachten. Einige Autoren geben dem Begriff des Schutzes einen weiteren Inhalt, und zwar jede Erhöhung der Stabilität infolge der Adsorption der Kolloide, Halbkolloide und molekularen sowie ionendispersen Stoffe.

In dem betrachteten Fall kann man die Möglichkeit der Adsorption des hochdispersen Humatteiles ($< 2 \cdot 10^{-7}$ cm) nicht verneinen und ebensowenig eine Erhöhung der Stabilität der Tonsuspension ablehnen. Der Charakter der Stabilitätsveränderung gibt infolge der Humatzugabe keinen Grund, diese Erscheinung als Kolloidschutz im Sinne von Zsigmondy zu betrachten.

Im allgemeinen, wie schon oben gezeigt ist, sind es entweder theoretische oder experimentelle Angaben über die Stabilität der Mischungen der zwei gleichnamig geladenen Kolloide. Wir haben vorausgesetzt, daß die Stabilität solcher Mischungen nicht immer additiv sein kann. Teilweise ist dies durch das Verhalten der Mischung von Ton mit Kaolin bestätigt.

Zusammenfassung.

1. Um den Charakter der Wechselwirkung zwischen dem Humat (welches aus Torf mit alkalischem Auszug gewonnen wurde) mit Ton zu ermitteln, wurden die physikalisch-chemischen Eigenschaften ihrer Mischungen erforscht.

2. Umtauschkapazität und Benetzungswärme der Mischungen sind der Regel der Additivität untergeordnet.

3. Die Wasserdampfsorption und elektrolytische Koagulationsschwelle sind dieser Regel nicht untergeordnet.

4. Die Adsorption geringer Humatmengen von Silikagel wurde festgestellt.

5. Die schlechte Oxydationsfähigkeit des Humats in Anwesenheit von Ton und $Fe(OH)_3$-Sol wurde festgestellt.

6. Mit Hilfe der ultramikroskopischen Beobachtungen wurden keine Aggregationserscheinungen der Teilchen in den Mischungen festgestellt.

7. Es wurde gezeigt, daß die Untersuchung der Schliffe im auffallendem Licht bei 100- und mehrfacher Vergrößerung keine Beweise über das Vorhandensein oder die Abwesenheit adsorbierter oder kristallisierter Schichten von Humat auf der Tonoberfläche geben kann.

8. Auf Grund dieser Untersuchungen sind die Autoren der Ansicht, daß die Mischung des Humats mit Ton hauptsächlich mechanisch ist, ein geringer Teil des Humats ist mit dem Ton durch Adsorption gebunden und noch geringere Teile möglicherweise auch chemisch, wobei die durch Adsorption und möglicherweise chemisch gebundenen hochdisperse und ultramikroskopisch unsichtbare Teile des Humats sind (Teilchen $< 2 \cdot 10^{-7}$ cm).

9. Die stabilisierende Wirkung des Humats an Ton entspricht nicht dem Inhalt des Begriffes vom Kolloidschutz.

10. Die Abweichung des Sorptionsvermögens der Mischungen für den Wasserdampf von der Regel der Additivität erklären die Verfasser durch die Verstopfung des innerkristallinen Raumes der Tonpartikeln mit adsorbiertem Humat und folglich durch die Bestimmung des Sorptionsvermögens im Ungleichgewicht.

Schrifttum.

1. Th. Schloesing, Ann. Chim. et Phys. **1874**, 514.
2. Th. Schloesing, C. R. Acad. Sci. **82**, 1105 (1876).
3. S. Odén, Kolloid-Beih. **11**, 107 (1919).
4. S. Odén, J. Landwirtsch. **67**, 177 (1920).
5. P. Ehrenberg, Die Bodenkolloide (Dresden 1922).
6. A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **43**, 221 (1927).
7. A. v. Buzágh, Kolloid-Z. **44**, 156 (1928).
8. H. Udluft, Kolloid-Z. **34**, 233 (1924).
9. A. Demolon und G. Barbier, C. R. Acad. Sci. **188**, 654 (1926); Ann. Sci. Agr. **43**, 341 (1927).
10. Ch. Brioux und Edg. Ionis, Tr. of the 3. Int. Congr. of Soil Sci. (1935).
11. K. Gedroiz, Kolloid-Beih. **29**, 149 (1929).
12. H. Jenny und G. Smith, Soil Sci. **39**, 5 (1935).
13. S. Lein, Artikel in dem Buch „Physikalisch-chemische Eigenschaften des Bodens" Bd. II; Institut für Bodenkunde und Düngung (Moskau 1935).
14. H. Meyers, Soil Sci. **44**, 331 (1937).
15. D. Sideri, Die Chemisation der Landwirtschaft Nr. 7—8 (1936).
16. D. Sideri, Die Chemisation der Landwirtschaft Nr. 5 (1938).
17. D. Sideri, Die Chemisation der Landwirtschaft Nr. 11 (1938).
18. I. Sedlezki, Bodenröntgenographie (Moskau 1939).
19. I. Sedlezki, Der Bau und die Eigenschaften der Huminsäure (Moskau 1938).
20. I. Sedlezki, C. R. Acad. Sci. **19**, 721 (Moskau 1938).
21. A. Tjulin, Physikalisch-chemische Eigenschaften der Böden und Düngungen (Moskau 1938).
22. S. Wladitschinski, Artikel in dem Buch: § 21.
23. I. Tjurin, Organischer Stoff des Bodens (Moskau 1937).
24. M. Tschapek und P. Jourawel, Pedology Nr. 11 (1938).
25. M. Dubinin, Physikalisch-chemische Grundlage der Sorptionstechnik (1935).
26. I. Katz, Röntgenographie der Kolloide und der Gewebe (1937).
27. L. Eeosminger und I. Giesiking, Soil Sci. **48**, 467 (1939).
28. G. Barbier, Ann. agronom. **1936**, 765.
29. T. Molomachowa, Artikel in dem Buch: § 22.
30. P. Schachtschabel, Kolloid-Beih. **51**, 199 (1940).
31. R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl. (Leipzig 1927).
32. R. Zsigmondy, Z. analyt. Chem. **40**, 713 (1901); Z. physik. Chem. **113**, 302 (1924).
33. N. Peskoff, Physikalisch-chemische Grundlagen der Kolloidchemie (Moskau 1934).
34. A. Butaric und S. Thevent, Ann. agronom. **7**, 18 (1932).
35. M. Tschapek, Pedology Nr. 1, Nr. 3 (1938).
36. A. Sokolowski, Landwirtschaftliche Bodenkunde (Charkow 1934).
37. Wo. Ostwald, J. physic. Chem. **42**, 981 (1939).
38. A. Rabinowitsch, Fortschr. Chem. **10**, 16 (Moskau 1941).
39. P. Rehbinder, Artikel in dem Physikalischen Wörterbuch (Moskau 1937).

Aus dem Institut für Angewandte Chemie der Technischen Hochschule München (Direktor: Prof. Dr. H. Lüers).

Die chemische Aufbereitung von Braunkohle unter Berücksichtigung eines eigenen Verfahrens.

Von C. Genninger (München). (Eingegangen am 21. Februar 1944)

Braunkohle wurde nach den bisherigen Aufbereitungsverfahren entweder durch Schwelung, durch Extraktion oder nach der Suspension der fein gemahlenen Kohle in Öl durch Hydrierung nach den bekannten Verfahren aufgearbeitet. Dabei handelt es sich darum, entweder die löslichen Stoffe der Braunkohle durch geeignete organische Lösungsmittel aus dem heterogenen Gemisch der Braunkohle zu entfernen, oder aber die einer chemischen Reaktion leicht zugänglichen bituminösen Bestandteile chemisch umzusetzen. Die Schwelung nimmt als Trennung des zu erzielenden Materials von dem nicht verwertbaren Produkt eine rationelle Erwärmung des Komplexes vor und gewinnt dabei diejenigen Stoffe, die Ziel einer weiteren wertvollen Aufarbeitung sind.

Bei diesen Verfahren werden Teer, Montanwachs und Hydrierprodukte als anzustrebende Materialien erhalten. Als Restsubstanz bleibt bei diesem Verfahren — bei der Hydrierung nur insofern, als es sich um die unmittelbare Umsetzung der Braunkohle handelt — der Koks mit hohem Aschegehalt zurück, für dessen Verwertung nur die Verfeuerung in beschränktem Maße in Frage kommt. Dieser Koks führt von der charakteristisch schwarz-braunen Grundsubstanz der Braunkohle, die dieser den Namen gibt, her.

Bei den Arbeiten mit Braunkohle und vornehmlich Torf und anderen verwandten Stoffen kam es dem Verfasser zunächst darauf an, sich mit dieser in der Großtechnik nur zu Feuerungszwecken bislang verwendeten Grundsubstanz der Braunkohle zu befassen und Neuaufbereitungsmethoden zu finden, um auch diesen bisher technisch vernachlässigten Anteil der Braunkohle neuen und vielleicht wertvolleren Bestimmungen zuzuführen.

Das Ziel bei allen Kohleaufbereitungsprozessen soll es vor allen Dingen während des Krieges — aber ebensosehr auch im Frieden — sein, eine weitgehendste Veredelung des Rohmaterials, wie es die Braunkohle ist, zu finden und neue Verfahren sowie Präparate zu entwickeln, um der Industrie neue Wege zu weisen, die Unabhängigkeit von einer Einfuhr zu sichern, eine Verbesserung ihrer Arbeitsmethoden vorzunehmen und neue Produkte sowie Verfahren zu gewinnen.

In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die verfügbaren Energiearten der Erde in den einzelnen Ländern ungleich verteilt sind. Diese Energiearten sind neben den Wasserkräften, deren Energie in vielen Ländern begrenzt ist, die Steinkohle, Braunkohle und das Erdöl. Das Erdöl soll bei der Fortdauer des bisherigen Verbrauches, der Ergiebigkeit der Erdölquellen und der mutmaßlich noch vorhandenen Reserven bald — d. h. innerhalb der nächsten 50 bis 100 Jahre vor der endgültigen Erschöpfung stehen. So bleiben als Energiequellen über eine längere Zeitspanne nur Steinkohle, Braunkohle und vielleicht auch Torf verfügbar. Deutschland besitzt von diesen Erdschätzen große und ergiebige Vorkommen. Bei dem Umfang der heutigen Förderung reicht die Braunkohle für etwa 400 Jahre, die Steinkohle dagegen für etwa 1500 Jahre aus. In diesen Schätzungen sind Moor und Torf nicht inbegriffen, da sie als Energiematerial bisher in geringerem Maße in Betracht kamen. Der Krieg jedoch brachte im Zeichen der Generatorgaserzeugung für fahrbare und stehende Anlagen der Bedeutung des Torfes einen neuen Aufschwung, da es gelang, verschiedene dem Torfe anhaftende Schwierigkeiten zu umgehen und ihn als Verbrennungsmaterial für die Generatorgaserzeuger, wie sie für den LKW verwendet werden, zu gebrauchen.

Der Reichtum an natürlichen Bodenschätzen ist ein Faktor erster politischer Bedeutung in mancherlei Hinsicht: In strategischer, da durch ihn die Wissenschaft der Wehrmacht alle diejenigen Mittel zur Verfügung stellen kann, die sie zur Verteidigung der Lebensinteressen der Nation benötigt — in sozialpolitischer Hinsicht, weil einem großen Teil der Bevölkerung der tägliche Verdienst und somit auch der Lebensunterhalt gesichert ist. So besteht ein direkter Zusammenhang zwischen der Wissenschaft und den unmittelbaren Staatsinteressen.

Bei der wissenschaftlichen Bearbeitung von Braunkohle, Moor und Torf kam es dem Verfasser darauf an, die schwarz-braune Grundsubstanz der Braunkohle durch ein neues Verfahren in zweckmäßiger Weise zu verwerten, um an Hand dieser Arbeiten der Technik gegebenenfalls neue Vorschläge zu machen.

Nebenbei sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß diese schwarz-braune Substanz, des öfteren als Humuskohle, Humussäuren, Huminsäuren, Fulvosäuren bezeichnet, nicht nur am Aufbau der Braunkohle und des Moores beteiligt, sondern mit mehr oder weniger weitgehender

Inkohlung in der Natur überaus stark verbreitet ist.

Bevor das neue Verfahren beschrieben wird, soll zum Vergleich eine Übersicht über die augenblicklich üblichen Aufbereitungsmethoden hauptsächlich der Braunkohle gegeben werden, um die Unterschiede der üblichen von dem neu vorgeschlagenen Verfahren mit dessen Vor- und Nachteilen besonders augenfällig zu machen.

Wie schon eingangs erwähnt, hatten die bisherigen Braunkohleverfahren zum Zwecke der Gewinnung wertvoller Inhaltstoffe der Braunkohle das Schwelverfahren, den Extraktionsprozeß und endlich das Hydrierverfahren mit der unmittelbaren Umsetzung der primär entstehenden Inhaltstoffe in einem Sekundärprozeß zum Gegenstand. Als erstes soll das Schwelverfahren in großen Zügen beschrieben werden. In einer eisernen Retorte, die technisch für diesen Zweck durchkonstruiert wurde — es sei als besonders wirksames Verfahren das nach Rolle genannt — wird Braunkohle oder Torf in Form von Preßbriketts oder Preßlingen mit bestimmtem Mindestwassergehalt erhitzt und die dabei entstehenden Teer- und Öldämpfe in einer Vorlage kondensiert. Beim Tieftemperaturschwelverfahren wird mit einer Temperatur von 550 bis 600° gearbeitet und Vorsorge getroffen, daß durch eine milde Wärmebehandlung oder trockene Destillation eine Aufspaltung der entstehenden hochmolekularen Öl- und Teerdämpfe vermieden wird[1]). Dabei werden nach dem Tieftemperaturverfahren flüssige (Schwelteer), gasförmige (Schwelgas) und feste (Schwelkoks) Produkte gewonnen mit folgenden Ausbeuten, die natürlich nach der Natur und Herkunft der Kohle schwanken:

Schwelteer: 6— 8 Proz.
Schwelgas: 10—12 Proz.
Schwelkoks: 70—80 Proz.

Da die Temperaturen von 550—600° immer noch so hoch sind, daß eine Spaltung hochmolekularer Verbindungen in der Kohle nicht zu vermeiden ist, kann man die Tieftemperaturschwelung noch zu denjenigen Prozessen zählen, bei denen unter Zersetzung eine trockene Destillation stattfindet[2]). Diese Zersetzung wird naturgemäß um so weitgehender sein, je höher die Schweltemperatur liegt. So ergibt eine Mitteltemperaturschwelung, die bei 600—800° arbeitet:

Schwelteer: 7 Proz.
Schwelgas: 15 Proz.
Schwelkoks: rund 80 Proz.

Die chemische Zusammensetzung der Teere bei den verschiedenen Arbeitstemperaturen muß demnach auch verschieden sein. Während im Tieftemperaturschwelteer unter den Basen die zahlreichen Homologen vorwiegen, treten diese beim Hochtemperaturschwelteer gänzlich zurück und es werden stattdessen große Mengen an Pyridin und Chinolin gefunden.

Im Braunkohlenschwelteer lassen sich zahlreiche organische Körperklassen nachweisen, wie gesättigte und ungesättigte, aromatische, hydroaromatische, naphthenische —, dazu Terpenkohlenwasserstoffe, Tiophene, Ketone, Ester höherer und niederer Säuren, Karbonsäuren, Basen, Phenole sowie Harz- und Asphaltstoffe. Nach heutigen Anschauungen soll der Teer aus Braunkohle hauptsächlich dem Wachs- und Harzbitumen der Braunkohle entstammen, während die Huminsäuren bzw. die gesamte Humuskohle durch das Aufbrechen des Molekülkomplexes nur sehr geringe Mengen Teer abgeben. Diese Tatsache kann auch nachher bei dem neuen Verfahren gezeigt werden. Die geringen Mengen an Teer können auf kleine Restbestände an Bitumen in der Kohle zurückgeführt werden oder aber auf dem vorhergehenden Vorgang beruhen. Technisch werden die 8—10 Proz. Schwelteer auf einzelne chemische Körperklassen kaum aufgearbeitet werden, sondern sie werden ohne Vorbehandlung direkt der Hydrierung oder Spaltung zugeführt. Zusammengefaßt kann erwähnt werden, daß bei den Schwelverfahren sehr viel Schwelkoks und wenig Teer entstehen.

Als nächste der Braunkohleaufbereitungsmethoden kommen die Extraktionsverfahren in Betracht, deren Wirtschaftlichkeit aber von der Art und noch mehr von der Menge des extrahierbaren Bitumens der Kohle abhängig ist. Die Ausbeuten sind ferner noch von den Extraktionsarten abhängig. Während früher die Extraktionskohlen bis zu 25 Proz. Extraktbitumen enthielten, sind jetzt diese Kohlevorkommen erschöpft, und man begnügt sich mit Ausbeuten von etwa 11 bis 12 Proz. Die Extraktion erfolgt in großen Soxlethapparaturen, die bis 4 Meter hoch sind und in denen die bis auf einen Wassergehalt von 20—25 Proz. vorgetrocknete und gekörnte Kohle mit alkoholhaltigem Benzol ausgezogen wird. Bei diesem Verfahren erhält man nach dem Vertreiben des Extraktionsmittels eine dunkle harte Masse mit muscheligem Bruch und einem Schmelzpunkt, der zwischen 80 und 90° liegt. Diese Massen werden durch Raffination mit überhitztem Dampf im Vakuum aufgehellt. Jedoch geschieht dies nur auf Kosten einer wesentlichen Veränderung des ursprünglichen Materials. Bei dieser Veränderung zerfallen die im Extraktbitumen vorhandenen Wachsester gewöhnlich größtenteils in Kohlenwasserstoffe und freie Säuren. Letz-

[1]) R. Heinze, Öl u. Kohle 1, 42 (1933).
[2]) Spausta, Treibstoffe für Verbrennungsmotoren (Wien 1939), 24.

tere werden weiterhin in Ketone — das Montanon — umgesetzt. Im rohen Montanwachs sind neben Schwefelverbindungen[3]), aliphatischen Estern hochmolekularer Säuren und Alkohole, freien Säuren, Harzen (Montanharz) noch dunkle Bestandteile enthalten, deren Konstitution noch ungeklärt ist. Die freien Säuren sind normale gesättigte Fettsäuren neben nicht veresterbaren Oxysäuren. Die Analyse ergibt einen Gesamtgehalt an Säuren von etwa 50—70 Proz., während nach genaueren Untersuchungen von Marcusson und Lederer[4]) zwei Sorten auftreten, nämlich mit 20 und 39 Proz. Harz, 17 und 6,7 Proz. Alkoholen, 49,5 und 42,3 Proz. Wachssäuren, 3 Proz. Oxysäuren, 6,5 und 8 Proz. schwefelhaltigen, dunkelgefärbten Säuren.

Werden die Rohmontanwachse unter Atmosphärendruck destilliert, so erhält man eine nicht kristallisierbare Masse talgartiger Konsistenz. Wiederholt man die Destillation, so bleiben immer mehr ölige Bestandteile zurück, während die wachsartigen Massen an Menge abnehmen. Kraemer und Spilker[5]) nehmen an, daß zunächst CO_2, CO und dann Schwefelwasserstoff abgespalten werden, worauf Zersetzung in Methan, CO_2, Olefine und halbflüssige Kohlenwasserstoffe erfolgt. Unter vermindertem Druck vermeidet man die Zersetzung und es können gelb-weiße, wachsartige Substanzen erhalten werden. Neben diesen eben angedeuteten Raffinationsverfahren werden noch Schwefelsäure, Chromsäure[6]) und Salpetersäure[7]) als Raffinationsmittel verwendet, unter deren Einfluß eine Spaltung der im Rohmontanwachs befindlichen Wachsester in freie Säuren und Wachsalkohole erfolgt. Eine weitgehende Schonung der Wachse bei der Raffination kann nur durch physikalisch-chemische Bleichverfahren[8]) durchgeführt werden. Dazu löst man zunächst in Essigester und behandelt diese Lösung dann mit Aktivkohle oder Bleicherde. Diese Art der Raffination ist trotz der wertvollen Ergebnisse schwierig und wird daher wenig ausgeübt.

Neben diesen Extraktionsmethoden gibt es andere Verfahren, um zum Montanwachs zu gelangen. Diese älteren Verfahren von Ramdohr[9]) und dann von Boyen[10]) bedienen sich einmal des Dampfes allein oder aber des überhitzten Dampfes und wurden durch neuere Methoden verdrängt. Interessant ist der Prozeß, einen großen Teil der Humuskohlen und Huminsäuren der Braunkohle zunächst durch Lösen in verdünnter Natronlauge, Soda usw. zu entfernen und dann erst das Rohmontanwachs durch Extraktion zu gewinnen.

Das Rohmontanwachs wird zur Herstellung moderner Wachse verwendet, die ausländisches Material wie Carnaubawachs usw. nicht nur ersetzen, sondern diese auch durch bessere Güte übertreffen. Die Montanwachs verarbeitenden Industrien sind Farbenfabriken usw. Ferner wird es als Rohmaterial für die Kabelindustrie, zu Bohnerwachs, konsistenten Fetten, für Schallplatten, zu Schmiermitteln (Verdickungsmaterial), dann als Emulgiermittel und für vielfache andere Zwecke verarbeitet. Die Paraffine werden vornehmlich durch Oxydation mit Luft und Katalysatoren zu Fettsäuren, Oxyfettsäuren und Fettalkoholen umgesetzt. Die große Bedeutung dieses Materials wird durch die straffe Bewirtschaftung aller dieser miteinander in Beziehung stehenden Produkte im Kriege hervorgehoben.

Bevor als nächstes das Braunkohleverarbeitungsverfahren der Hydrierprozesse kurz gestreift wird, bei dessen Erwähnung das Verfahren von Fischer-Tropsch außer Betracht kommt, da es Stein- und Braunkohle zunächst bis zum Kohlenmonoxyd umsetzt und dann mit dem Syntheseprozeß zu dem bekannten „Kogasin" kommt, soll das Kohleaufbereitungsverfahren von Pott und Broche erwähnt werden, das als Mittelding zwischen Extraktions-, Lösungs- und Hydrierverfahren aufzufassen ist. Bei diesem Prozeß wird Braunkohle mit Phenol und Tetralin unter Druck und einer Temperatur von 280 bis 400° behandelt. Dabei findet nach Moehrle[11]) ein dreifacher Vorgang statt. Zuerst wird durch die Erwärmung eine Aufspaltung (Schwelung) der Kohle bewirkt, der dann die Lösung des aufbrechenden Kohlemoleküls durch das Öl und schließlich die Hydrierung der auftretenden Spalt- und Zersetzungsprodukte folgt. Der zur Hydrierung notwendige Wasserstoff wird dem Tetralin entzogen. Als Ergebnis erhält man einen Extrakt, in dem rund 80 Proz. und mehr der Gesamtkohle gelöst und größtenteils verändert enthalten sind. Der Aschegehalt des Extraktes ist sehr gering und beträgt etwa 0,1 Proz., der Heizwert liegt bei etwa 8600 WE. Dieser Extrakt ist wegen seines hohen Wasserstoffgehaltes und dem

[3]) Ruhemann und Volmer, Braunkohle **23**, 505 (1924/25); Oehler, Z. angew. Chem. **12**, 562 (1899); Ruhemann und Avenarius, Z. angew. Chem. **36**, 165 (1923); Rosenthal, Z. angew. Chem. **16**, 221 (1903).

[4]) Marcusson und Lederer, Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **38**, 253 (1931).

[5]) Kraemer und Spilker, Ber. Dtsch. chem. Ges. **35**, 1215 (1902).

[6]) I. G. Farben, DRP. 462373 (1929).

[7]) Schlickermann u. Co. Hamburg, DRP. 237012 (1908).

[8]) Riebecks Montanwerke, Franz. P. 650421 (1929).

[9]) Ramdohr, DRP. 2232 (1878).

[10]) E. v. Boyen, DRP. 101373 (1897).

[11]) E. Moehrle, Angew. Chem. **48**, 509 (1935).

dadurch geringeren Bedarf an weiterem Wasserstoff zur Hydrierung hervorragend geeignet. Es läßt sich Benzin mit einer Oktanzahl von 80—90 und einer Dichte von 0,80—0,85 herstellen. Das Verfahren von Pott und Broche ist ein sehr wertvolles Mittel zur Erleichterung des Hydrierprozesses, kann jedoch nicht die Kohle selbst ohne tiefgreifende Veränderungen in ihre wertvollen Bestandteile zerlegen. Auch bei ihm bleibt, wenn auch wenig, unausgenützte Restkohle zurück.

Als letzte der zu schildernden Braunkohleverfahren sind noch die Hydrierverfahren mit Ausnahme des Syntheseprozesses aufzuführen. Die Hydrierung der Kohle nach ihrer Suspension in Öl unter Druck und höherer Temperatur hat als Angriffsfläche die in der Kohle enthaltenen bituminösen Anteile, sowie die Bestandteile, die sich in geringem Maße beim Auseinanderbrechen des Kohlemoleküls als reaktionsfähige Körper bilden. Die genauere Beschreibung des Hydriervorgangs in einer oder zwei Phasen und die Art der zu gewinnenden Produkte ist hinreichend in der Literatur beschrieben und steht nicht im Zusammenhang mit dem nachher erwähnten neuen Verfahren. Es ist jedoch wichtig, auch hier festzustellen, daß im Verlauf der Hydrierreaktionen die Reaktionsprodukte im Heißabscheider von der Asche, dem Katalysator und der Restkohle getrennt werden. Somit entsteht auch hier neben den Reaktionsprodukten eine Menge an unausgenutztem Material: nämlich die Restkohle.

Wenn auch bei anderen Hydrierungen, die als Ausgangsmaterial unmittelbar Schwelteer aus Stein- und Braunkohle, Torf usw. verwenden, nach dem Hydrierprozeß kein Kohlerückstand verbleibt, so ist die Art dieses Verfahrens ein sekundäres, bei dem in einem primären der Kohlerückstand schon abgeschieden wurde.

Übersieht man die bisher aufgeführten Verfahren, so ist erkennbar, daß die Grundsubstanz der Braunkohle in ihrer Grundform bei allen Prozessen die bisher verwendbaren Körper einschließt und damit hindernd ist, ferner wird sie als offenbar wenig nutzbringender Körper abgeschieden. Wenn man auch das Verfahren von Pott und Broche als Ausnahme in weiterem Sinne auffassen kann, so werden doch durch die Anwesenheit von Phenol und Tetralin und weiterhin durch die Anwendung von Druck und hoher Temperatur derartig tiefgreifende Veränderungen in dem ganzen Kohlegefüge vorgenommen, daß ein klares Herausschälen der Grundbestandteile der Braunkohle: Grundsubstanz, Bitumen und Begleitstoffe in möglichst ursprünglicher Form nicht zustande kommt. Vielmehr bleibt bei ihm wie bei allen Prozessen ein Kohlerückstand zurück, der kaum andere Verwendung findet als der einer gewöhnlichen Verfeuerung.

Die Rentabilität der Braunkohleverfahren, namentlich des Schwelprozesses, hängt von der Schwelwürdigkeit der Braunkohle in weiterem Maße ab. Die Kosten dieses Verfahrens stehen also in einem direkten Verhältnis zu den bituminösen Bestandteilen der Kohle. Mengenmäßig müssen die Kosten nur von einem kleinen Teil der Braunkohle getragen werden, da bei der Schwelung der Braunkohle etwa 5—10 Proz. Schwelteer und rund 25 Proz. Schwelkoks anfallen (berechnet auf ein Rohmaterial mit etwa 50 Proz. Wassergehalt). Ähnlich verhalten sich die anderen Verfahren. Um die Braunkohle voll und ganz auszuwerten und der wirtschaftlichen Bedeutung dieses Rohmaterials voll Rechnung zu tragen, wäre es angebracht, alle Bestandteile der Braunkohle einer technischen, wertvollen Anwendung zuzuführen. Der Versuch dazu in einer zunächst wissenschaftlichen Form wird nun in den folgenden Ausführungen gebracht. Es würde zu weit führen, eine Beschreibung des Chemismus der schwarz-braunen Grundsubstanz der Braunkohle in dieser Arbeit zu erläutern. Es wird auf die Arbeiten von Sven Odén[12]) hingewiesen, der einen Überblick über sämtliche Arbeiten über Humus- und Huminsäuren in einer umfassenden Abhandlung zusammengestellt hat. Als Ergebnis aller Arbeiten kann festgestellt werden, daß es trotz zahlreicher Arbeiten bisher nicht gelang, größere Kenntnisse dieser Stoffe zu gewinnen. Der Grund liegt in der chemischen Trägheit dieser Substanzen. Es gelingt ebensowenig, Lösungen höherer Konzentrationen mit all den bekannten Lösungsmitteln organischer und anorganischer Natur herzustellen oder etwa dieses Ziel durch Peptisationsmittel zu erreichen. Weiterhin schlägt es fehl, diese schwarz-braunen Substanzen den sonst üblichen chemischen Reaktionen zuzuführen. Viele Reaktionen greifen zu stark ein und bauen diese Substanzen ab, ohne Aufschluß über wertvolle Zwischenstufen zu hinterlassen. Dieser Abbau kann bis zur Oxal- und Ameisensäure führen[13]). Da die wissenschaftliche Erkenntnis der Humusstoffe gering ist, ist auch die technische Verwertung derselben äußerst bescheiden geblieben. In einigen Patenten wird die Herstellung sogenannter Verbindungen beschrieben. Melamid[14]) hat Quecksilberverbindungen beschrieben, die in der Pharmazie gebraucht werden sollen oder in der Landwirtschaft als Schädlingsbekämpfungs- und Saatbeizmittel verwen-

[12]) Sven Odén, Die Huminsäuren. Kolloid-Beih. 11, 75 (1919).

[13]) F. Fischer und Schrader, Ges. Abh. Kenntn. d. Kohle 5, 200ff. (1920).

[14]) Melamid, DRP. 541169.

det werden. Ferner soll das Patent von Jamek[15]) erwähnt werden, der ebenfalls Quecksilberverbindungen für die Landwirtschaft anmeldete, oder ein anderes Patent, welches Erdalkalisalze der Huminsäuren für die Heiltherapie behandelt, und einige derartige Patente mehr, die hauptsächlich Moorsubstanzen für die Balneologie verwerten. Außerdem werden verschiedene Sorten der Braunkohle wegen ihrer Grundsubstanz als Malerfarbe oder als Füllmaterial für Kunstharzpreßlinge verwendet.

Der Hauptgedanke, der zu dem neuen Aufschlußverfahren führte, war, trotz aller entgegenstehenden Schwierigkeiten, zunächst einen Weg zu finden, der es erlaubt, die schwarz-braune Substanz des Torfes, der Moore und der Braunkohle in konzentrierten Lösungen physikalisch-chemischen Messungen zu unterziehen und nach Möglichkeit chemische Umsetzungen durchzuführen. In groben Umrissen gestaltet sich das Verfahren wie folgt: Braunkohle, Torf oder Moor wird in möglichst fein verteiltem Zustand und möglichst grubenfeucht mit einem geeigneten Katalysator, der als Metall-Humat auch natürlich vorkommt, und dem Aufschlußmittel versetzt. Durch langsames Erwärmen tritt eine Reaktion ein, die bei etwa 105° selbständig unter exothermer Reaktion abläuft. Im Verlauf dieser Reaktion ist erkennbar, daß die Grundsubstanz der Braunkohle als tief dunkelbraune Flüssigkeit in Lösung geht, während Bitumina und die sonstigen Begleitkörper der Braunkohle und des Torfes ungelöst in dem Reaktionsgemisch zu finden sind. Durch Filtration kann die Lösung der Grundsubstanz von Bitumen und Aschebestandteilen getrennt werden. Die schwarz-braune Lösung läßt sich zu einer festen Substanz eindampfen, die in organischen Lösungsmitteln und in Wasser bis zu 85 Proz. löslich ist. Das zurückbleibende Bitumen samt den übrigen Begleitstoffen ist ein leichtes lockeres Pulver, das je nach der Herkunft der Kohle hell oder rötlich-braun gefärbt ist und welches extrahierbare oder destillierbare Substanzen in großem Umfang enthält (bis 40 Proz.).

Diese eben angedeutete Aufschlußmethode ist gleichbedeutend mit dem umgekehrten Vorgang in der Technik, in der man hauptsächlich nur Wert auf die bituminösen Bestandteile der Braunkohle und der verwandten Stoffe legt, die durch Extraktion bzw. Schwelung aus dem heterogenen System entfernt werden, denn das neue Verfahren entfernt umgekehrt durch Lösung die schwarz-braune Grundsubstanz der Braunkohle und läßt Bitumina sowie wasserunlösliche und nicht reaktionsfähige Mineralbestandteile ungelöst zurück. Durch die Eigenheit der Reaktion wird das Aufschlußmittel während des Ablaufes derselben entfernt. Der Katalysator bleibt zum größten Teil bei den unlöslichen Mineralstoffen zurück. Der Vorteil der Reaktion liegt nicht nur in der niedrigen Reaktionstemperatur, die eine tiefergreifende pyrogene Zersetzung der Braunkohle ausschließt, sondern vor allen Dingen darin, daß die Braunkohle oder der Torf nicht der bisher schwierigen und sehr unrentablen Trocknung unterliegen müssen. An

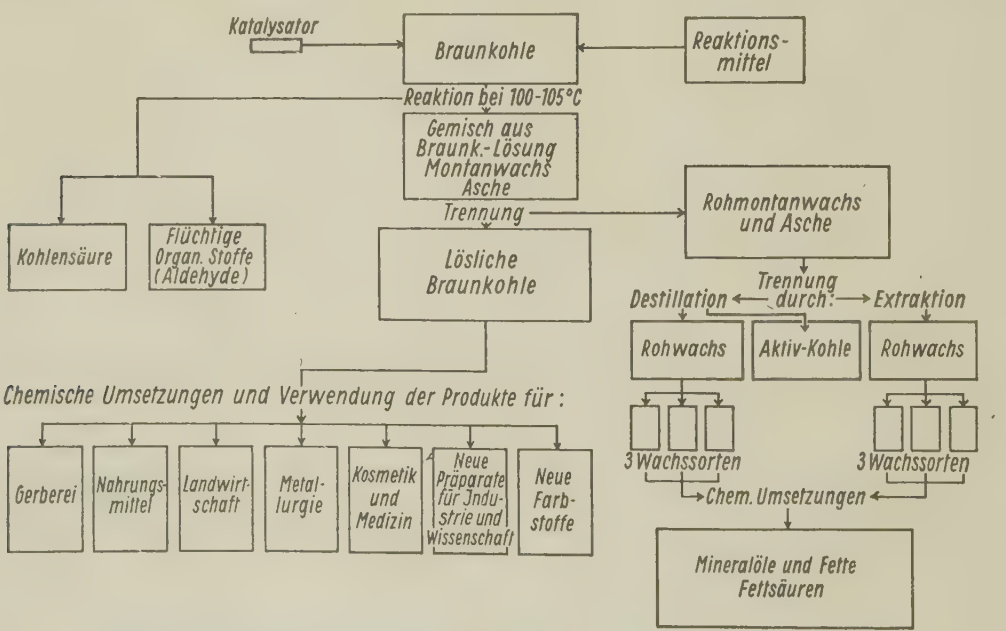


Fig. 1. Der Aufschluß von Braunkohle. Nach dem Verfahren von C. Genninger.

[15]) Jamek, DRP. 716436.

Hand des vorstehenden Reaktionsschemas (Fig. 1) entstehen also im wesentlichen folgende Produkte:

1. wasserlösliche Braunkohle,
2. Rohbitumen,
3. Kohlensäure und leichtflüchtige gasförmige organische Substanzen.

Dieses Verfahren wurde für das Laboratorium und großtechnisch entwickelt, worüber in einem anderen Aufsatz Bericht gegeben werden soll. Im einzelnen ist das labormäßige Verfahren wie folgt: In einem geräumigen Kessel werden 500 g grubenfeuchte Braunkohle (auf Trockensubstanz berechnet) in möglichst fein verteiltem Zustand mit dem Katalysator oder dem als Überträger dienenden Metallhumat und mit so viel Wasser und einem Benetzungsmittel vermengt, daß ein zäher Brei entsteht. Dann wird das Aufschlußmittel hinzugefügt und unter Rühren vorsichtig erwärmt. Nach etwa 5 Minuten tritt eine Reaktion ein, die durch Entweichen von Gasen, Blasenbildung, Kochen, Aufblähen und starke Schaumbildung sowie durch große Erwärmung gekennzeichnet ist. Beim Beginn der Reaktion wird die Erwärmung abgestellt. Während des Höhepunktes der Reaktion ist deutlich die Bildung einer dunkelbraunen Lösung zu erkennen. Ebenfalls ist beim Ablauf des Vorganges die Entwicklung von kautschukartigen, die Augen reizenden flüchtigen Substanzen zu bemerken. In der Lösung schwimmt als hell gefärbtes Material das Bitumen nebst anderen organischen Begleitstoffen in Form kleiner Flitter umher, während am Grund des Kessels Sand und anderes in der Kohle enthaltene unlösliche anorganische Material sich befindet. Die Lösung wird von den festen Bestandteilen durch Filtration getrennt und der Rückstand auf dem Filter so lange mit warmem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Das Filtrat ist — wie schon erwähnt — von tief-dunkelbrauner bis fast schwarzer Farbe und besitzt einen Geruch, der an Cichorie erinnert. Die Lösung reagiert sauer (p_H rund 1,6) und gibt mit starken Mineralsäuren nach einigem Stehen Flockungen nach Art der Humuskolloide. Die Lösung läßt sich durch Eindampfen zur Trockene bringen, und man erhält dann ein Produkt, das schwarz und spezifisch leicht ist, doch die merkwürdige Fähigkeit besitzt, sich in Wasser und in anderen, organischen Lösungsmitteln, namentlich in Alkohol, zu lösen. Diese Substanz soll zunächst als „wasserlösliche Kohle" bezeichnet werden. In fester Form besitzt sie einen deutlichen Erweichungspunkt von 145° und gibt beim Erwärmen auf 250° neben einer beträchtlichen Gasmenge (174,5 Lit./kg) eine geringe Menge an Schwelprodukten (2,4 Proz.) ab. Durch längeres Erwärmen bei 105° verliert die Substanz ihre Lösungseigenschaft. Interessant ist die Bildung zahlreicher neuer chemischer Körperklassen durch die Fähigkeit dieser Substanz, mit anderen organischen Körpern Umsetzungen einzugehen, worüber ebenfalls in einem speziellen Bericht nähere Erläuterungen gegeben werden. Der Rückstand des Filtrats — das Rohbitumen — ist je nach der Herkunft der Kohle bzw. des Torfes hell- bis rötlich-braun gefärbt und stellt nach dem Trocknen ein leichtes lockeres Pulver dar, das beim Erwärmen sehr viel flüchtige organische Substanzen abgibt und in Alkohol, Benzol, Äther usw. zum größten Teil löslich ist.

Die Entstehung verschiedener flüchtiger organischer Substanzen bei der Reaktion verdient Erwähnung. Im Verlauf dieser Reaktion entstehen Kohlensäure und andere gasförmige Anteile, die sich durch einen katechuartigen Geruch auszeichnen. In einer eisgekühlten Vorlage lassen sich diese Substanzen zu einer hellgelben Flüssigkeit öliger Konsistenz verdichten. In Anbetracht des umfangreichen Arbeitsgebietes, das durch diese neue Aufschlußmethode erschlossen wurde, war es zeitlich dem Verfasser nicht möglich, dieses Kondensat einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Aus dem beigefügten Arbeits- und Reaktionschema geht der große Umfang an Möglichkeiten hervor, die durch das neue Verfahren der Technik gegeben werden. Die geringen Kosten der Reaktionsteilnehmer, die geringen technischen Anforderungen, ohne Druck und ohne höhere Temperaturen auszukommen, lassen eine technische Verwirklichung zu. Das Aufschlußmittel wird heute in der Technik auf elektrischem Wege hergestellt, und es steht zu erwarten, daß das dabei im Kriege notwendige Mangelmetall durch ein anderes ersetzt wird. Durch die Eigenschaften der neuen Präparate ließen sich zahlreiche wachsartige Stoffe aus dem Rohbitumen herstellen. Mit der löslichen Braunkohle lassen sich Verfahren finden, mit denen Farbstoffe, Präparate für die Nahrungsmittelindustrie, Landwirtschaft, Kosmetika, Gerberei, Metallaufbereitungsindustrie (Flotation), Heiltherapie und im allgemeinen neue wissenschaftliche Präparate gewinnen lassen. Ein kleiner Teil der technischen Möglichkeiten dieses neuen großen Arbeitsgebietes soll Gegenstand eines weiteren Berichtes sein.

Vorlesungsversuch zu den neuzeitlichen photographischen Farbentwicklungsverfahren.

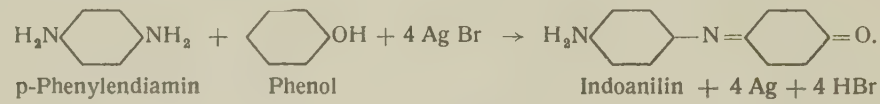
Von J. Rzymkowski (Jena). (Eingegangen am 23. Februar 1944)

Das allgemeine Interesse für die modernen Verfahren der Farbenphotographie ist groß. Insbesondere die sogenannten Farbentwicklungsverfahren „Kodachrom" und „Agfacolor" sind in der letzten Zeit in den Vordergrund gerückt, als es einerseits gelang, das Agfacolorverfahren dem Film im Lichtspieltheater dienstbar zu machen, und als andererseits die ersten farbigen Papierbilder nach dem Agfacolor-Prinzip mit großer Anerkennung öffentlich gezeigt wurden[1]).

So brillant das von der Fabrik fertig entwickelte Agfacolor-Bild auch ausfällt, den Werdegang eines solchen farbigen Bildes konnte man bisher in der Vorlesung nur an den bekannten schematischen Zeichnungen darstellen, ein anschaulicher chemischer Versuch, die bei der Farbenentwicklung erfolgende Kohlenstoff-Stickstoff-Verknüpfung einfach, aber sinnfällig zu zeigen, fehlte bisher.

Diese N—C-Verkettung durch das latente Bild erfolgt bekanntlich dadurch, daß die Reduktion des belichteten Halogensilbers zum Silberbild mit der Oxydation gleichzeitig anwesender nicht gefärbter Ausgangsstoffe zu Farbstoffen gekoppelt ist. Diese entstehen demnach dort, wo auch Silber sich in der Schicht bildet.

R. Fischer[2]) hatte 1911—1914 in seinen für die moderne Farbenphotographie so wichtigen Arbeiten gezeigt, daß beim Hervorrufen mit Aminogruppen enthaltenden Entwicklungssubstanzen das latente Bild eine Kohlenstoff—Stickstoff-Verknüpfung mit einer der Lösung zugesetzten löslichen Kupplungskomponente begünstigt. Als Komponenten sind Phenole, Naphthole oder Amine sowie Methylenverbindungen sauren Charakters geeignet. Für den Grundtypus der Reaktion läßt sich bei Benutzung des p-Phenylendiamins als Entwickler und des Phenols als Kupplungskomponente folgende Formel aufstellen, bei der ein Farbstoff aus der Klasse der Indoaniline entstehen würde.



p-Phenylendiamin Phenol Indoanilin + 4 Ag + 4 HBr

Bei Ausführung eines Vorlesungsversuches wirkte das Erfordernis erschwerend, daß er möglichst schnell und vor allem bei vollem Tageslicht ausführbar wäre, auch sollte das dabei entstehende Silber nicht den Farbstoff verdecken, sondern ihn sofort und voll zur Geltung kommen lassen, damit man das Silber zur Freilegung des Farbstoffes in einem zweiten Bade nicht erst herauslösen muß, was einen unerwünschten, zusätzlichen Zeitaufwand erfordert hätte. Auch das von Tull[3]) angegebene Rezept der chromogenen Entwicklung von Papier- und Diapositivbildern ist für einen derartigen Versuch nicht rasch genug durchführbar.

Die ersten Proben wurden daher mit durchbelichtetem, in schmale „Streifen" geschnittenem photographischem Papier durchgeführt, welche nach Rzymkowski[4]) leicht und selbst bei Tageslicht erkennen lassen, ob eine Lösung, in welche sie hineingetaucht werden, Entwicklungskraft besitzt oder nicht. Die Methode dient mithin als eine Art Vorprobe zur Schnellbestimmung der Entwicklungsfähigkeit einer Lösung. Entweder wird der Zeitraum, in welchem sich ein solcher Streifen im Entwickler schwärzt, bestimmt, oder dessen Schwärzung bzw. Farbe nach einem bestimmten Termin beobachtet.

Diese „Streifen"-Methode enthebt also den Vortragenden von dem Zwang, während des Vortrages den Hörsaal völlig verdunkeln und Entwicklungsversuche etwa beim Licht einer roten Dunkelkammerlampe ausführen zu müssen, eine Versuchsmethode, bei der bekanntlich die Zuschauer schon auf der zweiten und dritten Reihe kaum etwas zu erkennen vermögen.

Bei den Kupplungsversuchen an derartigen Streifen aus Bromsilberpapier wurden die verschiedensten Entwicklerkomponenten probiert,

[1]) G. Heymer, „Die neuere Entwicklung der Farbenphotographie", Handbuch der wissenschaftlichen und angewandten Photographie, Ergänzungswerk 1. Band (Wien 1943), S. 337—463, insbesondere S. 442f.

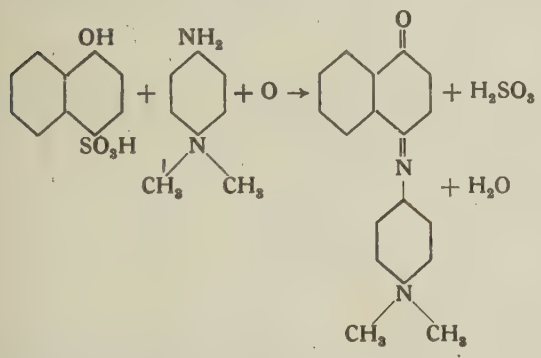
[2]) R. Fischer und H. Sigrist, „Über die Bildung von Farbstoffen durch Oxydation mittels belichteten Halogensilbers", Photogr. Korresp. **50**, 18 (1914).

[3]) A. G. Tull, „Développement chromogène appliqué à la production d'épreuves sur papier et de diapositives", Brit. J. phot. Almanac, t. **80**, 184 (1939); zit. n. Sc. (2) t. **10**, no. 4, S. 114.

[4]) J. Rzymkowski, „Schnellbestimmung der Entwicklungsfähigkeit eines Elektrolyten", Photogr. Korresp. **74**, 178 (1938).

wobei schließlich dem Dimethyl-p-Phenylendiamin als Entwickler und 1,4-Naphtholsulfosäure als Kupplungskomponente der Vorzug gegeben wurde, da sich ein in der alkalischen Lösung dieser Körper eingebrachter „Streifen" rasch und prächtig blau färbt, während ein Kontrollstreifen in der alkalischen Lösung, die lediglich Dimethyl-p-Phenylendiamin enthält, rein schwarz entwickelt. Die Benutzung der 1,4-Naphtholsulfosäure hat den Vorteil, daß sie sich dank ihrer Sulfogruppe leicht in Wasser löst, so daß der Gebrauch organischer Lösungsmittel, wie er sonst zur Lösung von Kupplungskomponenten nötig ist, entfällt. Außerdem wirft dieser Körper bei Kohlenstoff—Stickstoff-Verknüpfung nach Schinzl[5]) seine Sulfogruppe ab, so daß in Pottasche gänzlich unlösliches Indophenolblau entsteht.

Für dessen Bildung kann man wohl folgende Gleichung aufstellen:



1,4-Naphtholsulfosäure, farblos löslich. | Dimethyl-p-Phenylendiamin farblos, löslich. | Indophenolblau von blauer Farbe, unlöslich.

Die blau entwickelten Streifen brauchen nicht fixiert zu werden, sie werden nach dem Versuch verworfen. Will man sie fixieren, so darf man kein saures Fixierbad verwenden, sondern muß sich mit einem neutralen begnügen, da die meisten Indophenole und Indamine im sauren Gebiet sehr wenig beständig sind.

Zur praktischen Ausübung des Versuches stellt man sich zwei Lösungen her:

A. 180 ccm dest. Wasser, 1 g Natriumsulfit, wasserfrei und 4 g Pottasche.

B. 100 ccm dest. Wasser, 2 g 1,4-Naphtholsulfosäure 72 Proz. von der I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. Main. Da alkalische Lösungen des Dimethylparaphenylendiaminchlorhydrats nicht gut haltbar sind, löst man es nicht auf, sondern gibt es in geringer Menge erst unmittelbar vor dem Versuch zu den einzelnen Lösungen. Als photographisches Papier kann man jedes beliebige Gaslicht- oder Bromsilberpapier nehmen, z. B. Agfa Brovira-Weich Filigran, das man in der Dunkelkammer vorher auf Streifen der ungefähren Größe 2,5×18 cm geschnitten hat. Die Streifen werden dann ans Tageslicht gebracht, sind aber tunlichst vor der direkten Sonnenbestrahlung zu schützen, damit sie nicht bereits durch „Ankopieren" schwarz anlaufen.

In zwei weite Reagenzgläser oder schmale Bechergläser von etwa 3 cm Durchmesser gibt man je 90 ccm der Lösung A und je 0,2 g der Entwicklersubstanz, die man bereits abgewogen hat. Während das eine Becherglas nicht mit der Kupplungskomponente versetzt wird, werden zu der Lösung im zweiten noch 10 ccm der Lösung B hinzugefügt.

Zwei gleichzeitig in diese Gläser eingebrachte „Streifen" entwickeln sofort in 1—2 Minuten, der im ersten Glase schwarz, der im zweiten tiefblau. Während des Entwickelns bewegt man die Streifen etwas auf und ab, um eine gleichmäßige Entwicklung zu erzielen, auch dreht man sie von Zeit zu Zeit so, daß die Seite des Papierfilzes dem Zuschauer zugekehrt ist, um zu beweisen, daß die Farbstoffbildung nur da erfolgt, wo das latente Bild auf der Schicht sitzt, nicht aber etwa durch Luftoxydation auf der bromsilberfreien Rückseite.

Während man in die üblichen photographischen Entwickler des Handels gefahrlos mit den Fingern hineinfassen kann, empfiehlt es sich dagegen, die Berührung mit den Entwicklern in beiden Gläsern tunlichst zu vermeiden.

Den Versuch führt man zweckmäßig bei Tageslicht aus. Bei der Farbtemperatur des gewöhnlichen Kunstlichtes (Glühlampenlicht) ist die Farbnuance des Indophenolblaus nicht besonders zu erkennen. Deshalb empfiehlt es sich, bei Vorlesungen in den Abendstunden oder wenn sonstwie bei Kunstlicht gelesen werden muß, in die Nähe der Reagenzgläser eine zum Zuschauerraum abgeschirmte Lampe aufzustellen, welche mit einem Blaukolben (Tageslichtbirne) ausgestattet ist. Bei deren Licht ist der Farbunterschied der Streifen, welche mit und ohne Kupplungskomponente entwickelt wurden, besonders auffällig.

Das Einbringen der Schicht in einen Entwickler, der zugleich die Kupplungskomponente enthält, ist nun die grundlegende Operation des „Kodachrom"-Verfahrens. Man wird selbstverständlich die Zuhörer dabei auch auf den prinzipiellen Unterschied zwischen diesem und dem „Afgacolor"-Verfahren hinweisen, bei dem bekanntlich die Kupplungskomponente in der

[5]) K. L. Schinzl, „Dreischicht-Farbenphotographie durch gleichzeitige Farbentwicklung", Lichtbild 12, 21 (1936). (Ausgabe 2/XII).

Schicht schon bei ihrer Herstellung untergebracht und durch Einführung spezieller Substituenten diffusionsecht gemacht ist.

Zusammenfassung.

Es wird für die N—C-Verkettung, welche die Grundlage der photographischen Farbentwicklungsverfahren bildet, ein Vorlesungsversuch mit einfachen Hilfsmitteln angegeben, welcher die Farbstoffkupplung mittels Dimethyl-p-Phenylendiamin und 1,4-Naphtholsulfosäure in wässeriger Lösung bei ausreichender Beleuchtung und damit einem größeren Zuschauerkreis zu demonstrieren gestattet.

Ist Hydrosulfit ein chemischer oder physikalischer Entwickler?

Von J. Rzymkowski (Jena). (Eingegangen am 16. März 1944)

Unter der Entwicklung photographischer Halogensilberschichten versteht man bekanntlich die bevorzugte Abscheidung metallischen Silbers an den belichteten Stellen. Sie kann auf zweierlei Arten erfolgen: Bei der sogenannten „chemischen" Entwicklung wird das metallische Silber durch die Reduktion des vom Lichte getroffenen Halogensilberkornes gebildet, bei der physikalischen Entwicklung dagegen erfolgt die Silberabscheidung aus einer Lösung, welche neben einem passend abgestimmten Reduktionsmittel noch Silberionen enthält. Dieses Reduktionsmittel braucht kein Körper zu sein, welcher als Hervorrufer für die chemische Entwicklung dient, doch wird zumeist den organischen Entwicklungssubstanzen vermutlich aus Gründen der Bequemlichkeit auch bei diesem Entwicklungsmodus der Vorzug gegeben.

Zwischen diesen beiden Entwicklungsverfahren gibt es bekanntlich keine schroffen Gegensätze; so stellen die bekannten Feinkornentwickler ein Mittelding zwischen chemisch und physikalisch arbeitenden Entwicklern dar. Im Laufe der Entwicklung werden Silberionen im Entwickler gebildet, weil sich das Halogensilber infolge Komplexbildung, so z. B. mittels Sulfits, mehr oder minder stark auflöst.

Für die chemische Entwicklung gilt die bekannte Formel, welche über die Potentialdifferenz ΔE zwischen dem belichteten Halogensilber und dem Entwickler Aufschluß gibt:

$$\Delta E = E'_{AgHal} - E'_{Entw.} - \frac{RT}{F} \log [Hal^-] + \frac{RT}{nF} \log [Sr] + f(p_H). \quad (1)$$

In dieser Formel bedeuten:

E'_{AgHal} = das Potential des latenten Bildes auf Halogensilber,

$E'_{Entw.}$ = das Potential des als photographischer Entwickler dienenden irreversiblen Reduktionsmittels,

$[Hal^-]$ = die Konzentration der im Entwickler vorhandenen Halogenionen,

$[Sr]$ = die niedrige Oxydationsstufe der Reduktionsmittel in der Gesamtheit ihrer möglichen Existenzformen, wobei angenommen wird, daß das primäre, durch Elektronenabgabe entstanden gedachte Oxydationsprodukt nicht existenzfähig ist und sich quantitativ in sekundäre Produkte umwandelt,

R = die Gaskonstante = 8,234 Volt-Coulomb,

T = die absolute Temperatur,

n = die Anzahl der Elektronen, um die sich die höhere Oxydationsstufe (z. B. das Chinon) von der niedrigen Oxydationsstufe (dem Hydrochinon) unterscheidet,

F = das elektrochemische Äquivalent = 96500 Coulomb,

p_H = —log $[H^+]$ = die Wasserstoffionenkonzentration.

Das Potential wird nach dieser Formel in Volt ausgedrückt.

ΔE wird mithin von verschiedenen Faktoren beeinflußt: Zunächst vom Halogen des Halogensilbers, dem jeweils gewählten Entwickler, ferner vom p_H-Wert und der Konzentration der im Entwickler vorhandenen Halogenionen.

Für die physikalische Entwicklung, sie möge vor oder nach dem Fixieren stattfinden, dürfte dagegen nach Ansicht des Verfassers[1]) folgende Beziehung zutreffen:

$$\Delta E = E'_{Me/Me\text{-}Ion} - E'_{Red.Mit.} + \frac{RT}{nF} \log [Sr] + f(p_H), \quad (2)$$

wobei $E'_{Me/Me\text{-}Ion}$ das Abscheidungspotential des in Lösung befindlichen Metallsalzes darstellt, da man bekanntlich nicht nur mit naszierendem Silber, sondern auch mit Quecksilber physikalisch entwickeln kann, und $E'_{Red.Mit.}$ = das Potential des Reduktionsmittels (zumeist eines photographischen Entwicklers) darstellt.

Auch diese Formel ist vom p_H-Wert der Lösung abhängig. Zu bemerken ist, daß hier im Gegensatz zu Gleichung (1) das Glied: $= \frac{RT}{F} \log [Hal^-]$ nicht vorkommt. Dies ist leicht erklärlich, weil bei der physikalischen Entwicklung die Gleichung

$$AgBr + \theta = Ag + Br^- \quad (3)$$

[1]) J. Rzymkowski, Habilitationsschrift (Jena 1940), 49f. „Die elektrolytische Entwicklung photographischer Halogensilberschichten".

nicht gilt, sondern das latente Bild durch Anlagerung von Metall an den Belichtungskeimen hervorgerufen wird, das man von außen mit dem Reduktionsmittel in die Schicht einführt. Diese Tatsache ist besonders dann gut verständlich, wenn die physikalische Entwicklung an ausfixierten Schichten vorgenommen wird, weil hierbei überhaupt keine Halogenionen vorhanden sind, die in den physikalischen Entwickler übertreten könnten.

Was nun die Konfiguration der chemischen Entwickler anlangt, so sind hierüber vor kurzem zwei Ansichten geäußert worden.

So hat Kendall 1935[2]) für chemische Entwickler von organischem Typus folgende Formel aufgestellt:

$$\alpha\text{—}[C{=}C]_n\text{—}\alpha_1 \qquad (4)$$

wobei α, α_1 = eine OH- bzw. NH_2-Gruppe und $n = 0, 1, 2, 3, \ldots$ sind. Dabei darf die Hydroxylgruppe nicht substituiert sein, während die Aminogruppe u. a. auch mono- bzw. di-methyliert sein kann.

Für den Entwickler Hydrochinon ist hierbei z. B. $\alpha = \alpha_1 = OH$ und $n = 2$, für o-Phenylendiamin $\alpha = \alpha_1 = NH_2$ und $n = 1$, während für die ebenfalls als Entwickler erkannten Körper Wasserstoffsuperoxyd, Hydrazin oder Hydroxylamin $n = 0$ wäre.

Allerdings muß die Regel von Kendall noch dahin erweitert werden, als das Entwicklungsvermögen der von ihm durch die Konfiguration zusammengefaßten Körper gegebenenfalls von deren Potentiallage und damit stark vom p_H-Wert der Lösung abhängig ist und dieser nicht immer im alkalischen Gebiet, sondern mitunter auch, wie bei den Anthrahydrochinonen, im sauren Gebiet liegen kann (s. Fußnote 1).

Für die andere große Gruppe der chemischen Entwickler, die sogenannten anorganischen Entwickler, wurde vom Verfasser 1941[3]) folgende allgemeine Konfiguration angegeben.

$$Alk_x[(R \cdot COO)_y\, Me_z] \qquad (5)$$

wobei

Alk = K, Na, (NH_4) usw.,
Me = ein Zentralatom mit variabler Wertigkeit,
R = die Radikale:

$$-CH_3,\ -CH_2OH,\ -COO..,\ -CH_2 \cdot COO..,$$
$$-C_6H_5,\ -C_6H_4 \cdot O..\ \text{usw.}$$

sein können und x, *y* und *z* = die verschiedenen Wertigkeitsstufen darstellen. Es sind dies also Metallkomplexsysteme, die dank der Gruppe COO— von den Belichtungskeimen des latenten Bildes bevorzugt adsorbiert werden.

Als Zentralatom *Me* mit variabler Wertigkeit käme dabei das Eisen, Titan, Kupfer, Vanadin, Chrom und Molybdän u. a. in Frage. Die Valenzstufe selbst ist dabei für das Entwicklungsvermögen nicht entscheidend, lediglich die Tatsache, daß zum Auslösen des Entwicklungsprozesses die Ionen von einer niederen in eine höhere Stufe übertreten können. Dabei geben nicht nur die Komplexe der Monokarbonsäure, sondern auch die der Di- und Tri-Karbonsäuren photographische Entwickler, wobei diese Verbindungen nicht nur der aliphatischen, sondern auch der aromatischen Reihe angehören können.

Nun scheinen die von Kendall und die vom Verfasser aufgestellten Formeln nicht alle diejenigen Reduktionsmittel zu umfassen, die geeignet sind, das latente Bild auf chemischem Wege zu entwickeln.

Als derartige Außenseiter, insbesondere auf dem Gebiet der anorganischen Chemie, könnten mit einer gewissen Berechtigung das Natriumsulfit, Na_2SO_3, das Hydrosulfit[4]), $Na_2S_2O_4$ (nach der neuen Nomenklatur: Dithionit genannt), und der Rongalit, $CH_2 \cdot (OH) \cdot SO_2Na$ (Formaldehydsulfoxylsaures Natrium) ins Feld geführt werden.

Das Natriumsulfit kann man aber kaum als chemischen Entwickler ansprechen, da es erst in ein bis zwei Wochen ein Bild hervorruft, während nach einer Beobachtung von Lüppo-Cramer[5]) die mit Natriumsulfit behandelten Diapositivplatten schon nach ein bis zwei Tagen ausfixiert waren. Er hält daher diese Art von Entwicklung für eine „physikalische". Dieser Meinung muß man sich anschließen, da das Natriumsulfit sowohl bromsilber-lösende als auch reduzierende Eigenschaften hat und somit nicht unter die Gruppe der chemischen Hervorrufer fällt, sondern zu den physikalischen Entwicklern zu rechnen ist.

Untersucht man daraufhin die Eigenschaften des Hydrosulfits, so muß man ebenfalls feststellen, daß es neben hohem Reduktionsvermögen die Eigenschaft aufweist, Bromsilber zu lösen, und zwar dies in einem weitgehenden Maße. In der Lösung des Natriumhydrosulfits entstehen nämlich zwei Körper, die in dieser Richtung wirken, Natriumbisulfit und Natriumthiosulfat. (Es sei in diesem Zusammenhange daran erinnert, daß der moderne physikalische Entwickler nach Odell neben Silbernitrat und Natrium-

[2]) J. D. Kendall, IX. Congr. int. Photogr. sci. appl. Paris **1935**, 227 (Leipzig 1938); Chem. Zbl. **1937** I, 3910. „Die Chemie der Sensibilisatoren, der Desensibilisatoren und der organischen Entwickler für Halogensilbersalze."

[3]) J. Rzymkowski, Photogr. Ind. **1941**, 497. „Metallkomplexsysteme des Typus Alk_x [$(R \cdot COO)_y$ Me_z] als photographische Entwickler".

[4]) Lüppo-Cramer, Eders Ausführliches Handbuch der Photographie, **3**, 2. Teil (1930), 152. „Hydrosulfit als Entwickler."

[5]) Lüppo-Cramer, ebenda, S. 157

sulfit noch Fixiernatron enthält, wobei als Reduktionsmittel Amidol dient.)

Natriumbisulfit entsteht aus Dithionit gemäß der Gleichung

$$Na_2S_2O_4 + O_2 + H_2O = NaHSO_4 + NaHSO_3 \quad (6)$$

durch Oxydation, die entweder im Verlauf des Entwicklungsprozesses oder durch Luftsauerstoff erfolgen kann.

Das Natriumthiosulfat bildet sich aber beim Selbstzerfall der Natriumhydrosulfitlösung, welcher bekanntlich nach folgenden Gleichungen mit meßbarer Geschwindigkeit freiwillig vor sich geht:

$$2\ Na_2S_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons Na_2S_2O_3 + 2\ NaHSO_3 \quad (7)$$

oder auch

$$2\ Na_2S_2O_4 \rightleftharpoons Na_2S_2O_3 + Na_2S_2O_5. \quad (8)$$

Zu bemerken ist dabei, daß bei diesem Zerfall zusätzlich zu Gleichung (6) sich ein weiteres Molekül $NaHSO_3$ bildet, außerdem wird empfohlen, bei Ansatz des Hydrosulfitentwicklers ihm von vornherein 5 Proz. an Na_2SO_3 zuzugeben. Wässerige Lösungen von Hydrosulfit müssen also ein beträchtliches Lösungsvermögen für Halogensilber annehmen, und das wohl ziemlich schnell.

Nun war man bisher gewohnt, unter die physikalischen Entwickler solche Lösungen zu rechnen, welche das Bild sehr langsam aufbauen; theoretisch ist es aber möglich, daß eine physikalische Entwicklung auch rasch verläuft. Dies scheint aber bei dem Hydrosulfit der Fall zu sein, da es beim Selbstzerfall schnell auf Bromsilber lösend wirkt. Somit dürfte Hydrosulfit als Vertreter eines rasch arbeitenden physikalischen Entwicklers anzusprechen sein, der sich die Silberionen gewissermaßen selbst liefert. Dieser schnelle Ablauf der Entwicklung und der wenig beachtete Selbstzerfall des Hydrosulfits dürfte seine Entwicklernatur „maskiert" und es bisher fälschlich zur Gruppe der chemischen Entwickler verwiesen haben.

Daß zwischen dem Hydrosulfit und dem aus ihm und Bromsilber entstehenden löslichen Komplex eine für die physikalische Entwicklung günstige Potentialdifferenz ΔE gemäß Gleichung (2) besteht, kann man auch an Hand einiger Literaturangaben über die einschlägigen Potentialwerte approximativ nachweisen. Bekanntlich ist ΔE für kräftig und rasch arbeitende physikalische Entwickler vom Typ der Metol-Silber-Entwickler nach Reinders und Beukers[6]) 0,28—0,31 V, während der sehr langsam arbeitende physikalische Entwickler nach Odell ein ΔE von nur 0,10 V aufweist.

[6]) W. Reinders und M. C. F. Beukers, Trans. Faraday Soc. **1938**, zit. nach Science **10**, 12 (1939). „The physical development of the latent image."

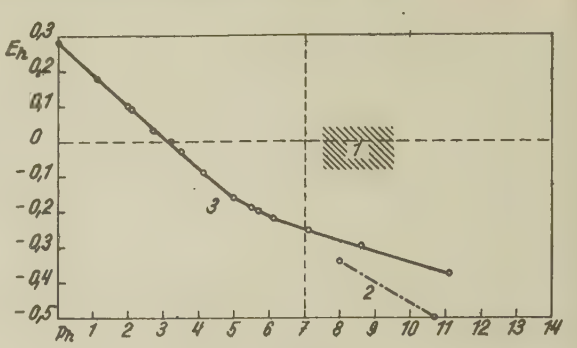


Fig. 1
Übersichtsdiagramm über die Potentiale beim „Physikalischen" Hydrosulfit-Entwickler: Ordinate: Potential in Volt, bezogen auf die Normal-Wasserstoffelektrode. Abszisse: p_H.
1 Mutmaßliches Gebiet des Abscheidungspotentials von Silber, Silberthiosulfat-Ion in sulfithaltigen Lösungen.
2 Oxydations-Reduktionspotential von Natriumhydrosulfit bei 25° nach Conant (Werte ungewiß).
3 Potentialkurve des Redox-Systems Phenosafranin bei 30° C in halbreduziertem Zustand (gemessen von Stiehler, Chen und Clark).

Von den beiden, beim Selbstzerfall des Hydrosulfit sich bildenden Körpern ist die Neigung zur Komplexbildung mit Silber beim Thiosulfat entschieden größer. Für eine Lösung, welche z. B. im Liter 0,2 Millimole Ag^- und 0,1 Mole S_2O_3-Ionen enthält, ist $E'_{Me/Me\text{-}Ion}$ nach Angaben der beiden Autoren[7]) —0,068 V, während in Gegenwart von Sulfit +0,036 V als niedrigster Wert beobachtet wurde (0,025 Mol Na_2SO_3; 0,01 Mol $AgNO_3$ und 0,01 Mol $Na_2S_2O_3$ in 70ccm Lösung). In Fig. 1 ist dieses Gebiet schraffiert dargestellt.

Weiterhin ist das Potential von $Na_2S_2O_4$ (Konzentration ca. 0,001-molar) nach den Angaben von Conant[8]) durch die Kurve 2 dargestellt. Er hat diese Kurve gestrichelt dargestellt, um anzudeuten, daß ihre Werte nicht ganz gesichert sind. Bei dem p_H-Wert = 8, wie er den tatsächlichen Verhältnissen in einem Hydrosulfit—Natriumsulfit-Entwickler nahe kommen dürfte, wäre demnach $E'_{Red.\,Mit.}$ = ca. —0,35 V. ΔE dürfte in diesem Falle zwischen 0,386 und 0,282 V liegen, Hydrosulfit würde mithin die kräftigsten physikalischen Entwickler noch überragen.

Steigmann[9]) machte übrigens 1920 die Beobachtung, daß die Hydrosulfit-Entwicklung durch Zusatz von etwas Phenosafranin beschleunigt wird. Die Tatsache kann man gegenüber den bisher hierüber bestehenden Theorien eventuell auch so erklären: Erst im Jahre 1933

[7]) W. Reinders und M. C. F. Beukers, ebenda.
[8]) J. B. Conant, Chem. Reviews **3**, 9 (1927). „The electrochemical Formulation of the Irreversible Reduction and Oxidation of Organic Compounds."
[9]) A. Steigmann, Kolloid-Z. **27**, 249 (1920); **28**, 29 (1921); Photogr. Ind. **1921**, 716. „Über die Reduktion des Natriumsilberthiosulfats mit Hydrosulfit. I und II."

ist von Clark[10]) und seinen Mitarbeitern die Potentialkurve des Phenosafranins bestimmt worden. Sie liegt im Potentialdiagramm nur wenig höher als die des Hydrosulfits, weist aber dafür eindeutig bestimmte Werte auf (Kurve 3). Bei dem oben gewählten p_H-Wert = 8 hat das Redoxsystem Phenosafranin das Potential = —0,29 V. Sein Potential liegt an dieser Stelle um 60 mV positiver als das des Hydrosulfits (bei ungefähr gleicher Konzentration).

Es ist nun eine bekannte Tatsache, daß bei manchen potentialerzeugenden Systemen die Einstellung des Gleichgewichts erleichtert wird, wenn man ein reversibles Farbstoffsystem hinzufügt. Das Potential des Hydrosulfits ist eben viel schärfer geworden, wenn ein Farbstoff von genügend negativem Potential zugegeben wird. In seiner Stellung als Potentialbeschwerer beschleunigt Phenosafranin mithin die Entwicklung mit Hydrosulfit.

Das Entwicklungsvermögen der Mischung Rongalit-Bisufit ist übrigens darauf zurückzuführen, daß es sich bei diesem Hervorrufer um einen verkappten Hydrosulfit-Entwickler handelt. Zwischen Rongalit- und Bisulfit bildet sich nämlich folgendes Gleichgewicht aus.

$$NaHSO_2 \cdot CH_2O + NaHSO_3 \rightleftharpoons NaHSO_3 \cdot CH_2O + NaHSO_2. \quad (9)$$

Das dabei entstehende Natriumsulfoxylat ist bekanntlich nicht beständig, sondern setzt sich mit überschüssigem Bisulfit um gemäß

$$NaHSO_2 + NaHSO_3 \rightarrow Na_2S_2O_4 + H_2O \quad 10)$$

unter Bildung von Hydrosulfit, dessen Zersetzungsprodukte oben in Gleichung (6) bis (8) behandelt wurden. Man kann also auch bei der Mischung Rongalit-Bisulfit voraussetzen, daß der Entwicklungsverlauf in derartigen Lösungen sich dank der Anwesenheit bzw. Entstehung mehrerer bromsilber-lösender Agentien auf „physikalischem" Wege abwickelt.

[10]) R. Stiehler, Toung-Tou Chen und M. Clark, J. Amer. chem. Soc. **55**, 1, 891, 907 (1933). „Studies on Oxidation-Reduction. XVIII, Simple Safranines."

Zusammenfassung.

Es werden die für die sogenannte „chemische" und „physikalische" Entwicklung photographischer Halogensilberschichten maßgeblichen Potentialgleichungen aufgeführt und nachgewiesen, daß die von Kendall und die von Rzymkowski angegebenen Konfigurationsformeln alle bisher bekannten chemischen Entwickler organischen und anorganischen Ursprungs umfassen. Eine scheinbare Ausnahme bildet der Hydrosulfit-Entwickler. Diese Ansicht wird richtiggestellt, da Hydrosulfit (Dithionit) nicht zu den chemischen, sondern zu den physikalischen Entwicklern zu rechnen ist. Die in ihm vermutlich vorherrschenden Potentialverhältnisse werden kurz beleuchtet. Die Beschleunigung des Entwicklers durch Phenosafranin findet darin ihre Erklärung, daß dieses Farbstoffsystem ein hohes negatives Potential aufweist und als Potentialbeschwerer wirkt.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der königl. ung. Pázmány Peter Universität, Budapest (Ungarn)

Weitere spektrometrische, chemische und kolloidchemische Blutgruppenuntersuchungen.

Von J. Gróh (Budapest, Ungarn). (Eingegangen am 15. März 1944)

In einer vorangehenden Mitteilung[1]) habe ich von denjenigen Untersuchungen Rechenschaft gegeben, durch welche es uns gelang, zwischen dem spektroskopischen Verhalten der menschlichen Serumeiweißkörper einerseits und den Blutgruppen (in einigen Fällen auch den Geschlechtern) andererseits Beziehungen zu finden. Es erwies sich in dieser Hinsicht als charakteristisch das Auftreten beziehungsweise das Ausbleiben der sogenannten „alkalischen Erhöhung".

Wir sprachen von einer „alkalischen Erhöhung", wenn sich die Absorptionskurve der Eiweißkörper beim Stehen im alkalischen Medium erhöht. Ihren Zahlenwert haben wir in unserer früheren Mitteilung mit Δ_{max} bezeichnet. Dieser ist gleich der Erhöhung des Extinktionskoeffizienten an der Stelle des Absorptionsmaximums. Wir haben die alkalischen Erhöhungen in 0,1 normalen Natronlaugelösungen bei 25° C gemessen. Unter diesen Umständen ist die alkalische Erhöhung bei den Serumglobulinen der Blutgruppe A nach zwei Stunden beendet[2]).

Wir haben nachgewiesen, daß die alkalische Erhöhung bei der Blutgruppe A eine erhebliche, dagegen bei der Blutgruppe B eine unbedeutende (praktisch Null) ist[3]).

[1]) Kolloid-Z. **94**, 1 (1941).

[2]) Biochem. Z. **290**, 27 (1937).

[3]) Siehe die Fig. 2 auf S. 6 der unter Fußnote 1 angeführten Mitteilung. — In dieser Hinsicht haben wir seit der letzten Mitteilung mehrere Serumglobuline der Blutgruppe A und B untersucht. — Die Ergebnisse bestätigten die obige Regel. Auf

Die Gesetzmäßigkeiten bei der Blutgruppe 0 nach den Geschlechtern stehen ebenfall mit der alkalischen Erhöhung in Zusammenhang[4]).

In unserer bereits erwähnten Mitteilung haben wir eingehend die Frage behandelt, was die Ursache der alkalischen Erhöhung sein kann. Wir konnten jedoch darauf damals keine befriedigende Antwort geben.

In dieser Mitteilung möchte ich über unsere fortgesetzten Versuche einen Bericht geben, die wir zur Aufklärung der Ursachen der alkalischen Erhöhung angestellt haben.

I. Chemische und spektrophotometrische Untersuchungen.

1. Am Ende der angeführten zusammenfassenden Mitteilung habe ich darauf hingewiesen, daß die alkalische Erhöhung vielleicht durch die von der Serumeiweißfraktion durch Adsorption gebundenen Harnsäure hervorgerufen wird. Diese Annahme konnte durch die seitdem angestellten eingehenden Untersuchungen nicht bestätigt werden. Auch diejenigen Untersuchungen führten zu einem negativen Ergebnis, welche meine Mitarbeiter mit Bilirubin, Urobilin und Urobilinogen angestellt haben, um ihre etwaige Rolle festzustellen. Es ergab sich, daß diese Stoffe zwar in geringem Maße das spektroskopische Verhalten der Serumeiweißkörper beeinflussen, die alkalische Erhöhung konnte jedoch nicht auf sie zurückgeführt werden.

2. Wie ich es in der vorhergehenden Mitteilung auseinandersetzte, haben wir angenommen, daß die Ursache der alkalischen Erhöhung vielleicht in der durch die Einwirkung der Lauge hierfür gemessenen Enolisation der Peptidketten zu suchen ist.

Zum Nachweis bzw. zur Messung des Grades der vermuteten Enolisation haben wir die Jodaufnahmefähigkeit der nativen bzw. der „alkalisierten" Eiweißkörper untersucht. Wir sind dabei davon ausgegangen, daß die durch Enolisation entstehenden Doppelbindungen eine Jodaddition ermöglichen bzw. die Jodaufnahmefähigkeit der in Rede stehenden Eiweißkörper erhöhen.

Wir müssen uns zunächst vor Augen halten, daß das Tyrosin, Tryptophan und Histidin der Eiweißkörper ebenfalls Jod aufnehmen können, und andererseits der Jodverbrauch auch infolge der Oxydationsfähigkeit derselben auftreten kann. Die Umstände der Eiweißjodierung sind bisher noch nicht genügend geklärt. Sicher ist jedoch, daß durch äußere Faktoren, und unter diesen hauptsächlich durch die Wasserstoffionenkonzentration des Mediums, die Menge des vom Eiweiß gebundenen Jods beeinflußt wird. Die Jodaufnahme ist eine zeitlich gut verfolgbare Reaktion.

Mein Mitarbeiter Franz Győrváry[5]) hat — ohne die Voraussetzungen der Jodaufnahme näher zu untersuchen — immer unter genau denselben Umständen parallele Messungen mit nativen und „alkalisierten" Eiweißkörpern der verschiedenen Blutgruppen ausgeführt. Die Alkalisierung wurde auch diesmal in 0,1 n NaOH bei 25° C ausgeführt, und die Geschwindigkeit der Jodaufnahmen wurde bei 25° C in NaOH—H_3BO_3-Pufferlösungen vom p_H 9,3 unter völligem Ausschluß des Lichtes gemessen. Die einzelnen Versuche dauerten 24 Stunden. Während dieser

---

Grund der Erfahrungen unserer neueren Untersuchungen halte ich für diejenigen, die ähnliche Untersuchungen ausführen wollen, die Mitteilung folgender praktischen Winke für nötig:

Die zur Dialyse gebrauchten Pergamenthülsen oder Zellophansäckchen dürfen keine löslichen Stoffe enthalten, die ultraviolettes Licht verschlukken. Zweckmäßig überzeugt man sich davon, indem man die betreffenden Stoffe längere Zeit hindurch einweicht und dann das Absorptionsspektrum der alkalisch gemachten Einweichungsflüssigkeit aufnimmt. Es ist weiterhin ratsam, von der konzentrierten Lösung des zur Fällung benutzten $(NH_4)_2SO_4$ eine Aufnahme zu machen. Nur solche Präparate dürfen zur Abscheidung gebraucht werden, bzw. nur solche Dialysiermembranen sind geeignet, die das uns interessierende ultraviolette Licht nicht absorbieren.

Weiterhin muß besonders beachtet werden, daß nach der Dialyse der Globuline der Inhalt der Säckchen möglichst vollkommen mit Hilfe von Kochsalz gelöst wird. Aus diesem Grunde ergab sich als zweckmäßig, das Kochsalz in festem Zustande oder in verhältnismäßig konzentrierter Lösung in das Dialysiersäckchen zu bringen und den Inhalt desselben so lange zu rühren, bis sich das bei der Dialyse ausgeschiedene Globulin nahezu restlos auflöste. Wenn wir nun die Lösung in einen Meßkolben mit so viel Wasser versetzen, bis die Lösung auf Kochsalz bezogen 0,9proz. wird, so erhalten wir eine nur schwach getrübte Lösung. Diese Lösung darf naturgemäß erst nach sorgfältigem Filtrieren der spektrophotometrischen Untersuchung unterworfen werden.

Im Falle, daß Euglobulin nur teilweise gelöst wird, also nur ein Teil dieser Eiweißkomponente in Lösung geht, bleiben die obigen charakteristischen Eigenschaften der Blutgruppe A und B fort. Dies wies meine Mitarbeiterin Klara Messik nach. Der Grund dafür liegt darin, daß die obigen Gesetzmäßigkeiten nur für die gemeinsame Lösung des bei der Dialyse ausgeschiedenen Euglobulins und des in Lösung verbliebenen Pseudoglobulins gelten. Die spektrophotometrischen Eigenschaften dieser gemeinsamen Lösung setzen sich nicht additiv aus den spektrophotometrischen Eigenschaften der beiden Globuline zusammen, und die spektrophotometrischen Eigenschaften des Euglobulins bzw. des Pseudoglobulins sind an sich für die Blutgruppe A bzw. B nicht charakteristisch. Maria Rajczy, Dissertation (Budapest 1939).

[4]) Siehe die Fig. 3 und 4 der unter Fußnote 1 angeführten Mitteilung.

[5]) Franz Győrváry, Dissertation (Budapest 1942).

Zeit hat zwar die Jodaufnahme das Maximum noch nicht erreicht, sie ist ihm aber, wie dies die Zeitkurve der Jodaufnahme zeigte, ziemlich nahe gekommen.

Es ergab sich, daß die unter denselben Bedingungen gefällten Globuline bzw. Albumine der Blutgruppe A und B und weiterhin die männlichen und weiblichen Euglobuline der Blutgruppe 0 keine Unterschiede in dem Jodaufnahmevermögen zeigen. Es ließ sich zwischen den einzelnen Blutgruppen bzw. den Geschlechtern weder im nativen Zustande, noch nach der Alkalisierung ein Unterschied nachweisen. Unter den angegebenen Bedingungen hat die Alkalisierung die Jodaufnahmefähigkeit der genannten Eiweißstoffe nicht erhöht.

Derselbe Mitarbeiter hat ferner den $KMnO_4$-Verbrauch der letztgenannten nativen und alkalisierten Serumeiweißfraktionen bei 25° C in mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen untersucht. Bei den nativen Eiweißen ließ sich zwischen den verschiedenen Blutgruppen bzw. zwischen den Geschlechtern kein Unterschied feststellen, und es konnte ebenfalls nicht nachgewiesen werden, daß der $KMnO_4$-Verbrauch durch die Alkalisierung erhöht wird.

3. Als wir die Ursachen der alkalischen Erhöhung in der chemischen Struktur suchten, haben wir angenommen, daß sich die fraglichen Serumglobuline der verschiedenen Blutgruppen vielleicht in ihren Kohlehydratkomponenten unterscheiden. Die diesbezüglichen Versuche, welche ebenfalls mit negativem Ergebnis endeten, wurden von Margarethe Weltner durchgeführt. Ihre Arbeit werde ich, da sie aus anderem Gesichtspunkt von Interesse sein kann, separat mitteilen (siehe die nächstfolgende Mitteilung).

II. Kolloidchemische Untersuchungen.

1. Um den Extinktionskoeffizienten (ε) experimentell festzustellen, haben wir die Intensität des in die zu untersuchende Lösung eintretenden und austretenden Lichtes gemessen (I_0 bzw. I). Der Logarithmus des Verhältnisses dieser beiden Werte ist dem Extinktionskoeffizienten proportional:

$$\varepsilon = \frac{1}{c\,d} \log \frac{I_0}{I}$$

In dieser Gleichung bedeutet c die Konzentration der Lösung und d die Schichtdicke.

In dieser Formel wird jedoch stillschweigend angenommen, daß die gesamte Lichtintensitätsabnahme von der Absorption herrührt. Dies ist nur in dem Falle zutreffend, wenn durch Lichtstreuung kein Lichtverlust eintritt. Andernfalls erhalten wir für die Extinktionskoeffizienten zu hohe Werte bzw. verschiebt sich die ganze Extinktionskurve im gebräuchlichen Koordinatensystem nach oben.

Diesen Umstand haben wir bei opaleszierenden Lösungen schon in denjenigen Arbeiten berücksichtigt, welche wir 3 Jahre früher vor unseren Blutgruppenuntersuchungen ausgeführt haben[6]).

Vor 3 Jahren hatte Wo. Ostwald freundlichst meine Aufmerksamkeit in einem Privatbrief auf die Möglichkeit gelenkt, daß die untersuchten Globuline durch die Einwirkung der Lauge vielleicht einer „ultravioletten Trübung" unterliegen, wodurch eine (scheinbar) gesteigerte Lichtabsorption zustande kommen kann, welche selbstverständlich mit der von uns definierten „alkalischen Erhöhung" gleichbedeutend wäre. Nach seiner Vorstellung könnte die Lauge z. B. bei den Globulinen der Blutgruppe A so wirken, daß sie zuerst eine „Klärung", jedoch nach einer gewissen Zeit eine Trübung der Lösung hervorruft, während bei Serumglobulinen der Blutgruppe B die Trübung ausbleibt.

Ich habe damals zur näheren Untersuchung dieser Annahme von Professor Ostwald keine weitgehenden Versuche angestellt. Und zwar einerseits, da wir zu jener Zeit noch nicht die obenerwähnten Versuche, von denen ich die andersartige Erklärung der alkalischen Erhöhung erwartete, abgeschlossen hatten und andererseits, da ich keine Erfahrungen zur Unterstützung der Richtigkeit dieser Vermutung hatte. Unsere Globulinlösungen, wie auch viele andere Eiweißlösungen, wenn sie auch opaleszierend waren, klärten sich durch die Einwirkung der Lauge momentan. Übrigens hätten wir bei Einwirkung von Lauge entsprechend den bisherigen Erfahrungen eine Abnahme des Dispersitätsgrades (Spaltung) der Eiweißlösungen erwartet.

Als aber die im vorangehenden erwähnten Versuche zu keinem positiven Ergebnis führten, habe ich mich entschlossen, unmittelbare Versuche darüber anzustellen, inwieweit die Annahme berechtigt ist, daß bei meinen Globulinlösungen „ultraviolette Trübungen" auftreten.

Selbstverständlich wäre es am einfachsten gewesen, die Trübungsmessungen in dem uns interessierenden ultravioletten Wellenlängenbereich anzustellen, wie dies z. B. H. Rinde[7]) bei Goldsolen getan hat. (Auf diese Arbeit hat mich ebenfalls Herr Prof. Ostwald aufmerksam gemacht). Leider konnte ich mir jedoch bisher wegen der bestehenden Kriegsschwierigkeiten keinen entsprechenden Apparat verschaffen. Ich versuchte deshalb der Frage auf einem Umweg näherzukommen.

[6]) Groh und Faltin, Z. physiol. Chem. **199**, 17 und 20 (1931).

[7]) H. Rinde, Kolloid-Z. **69**, 1 (1934).

2. Ich nehme also an: Wenn durch die Einwirkung der Lauge auf Globulinlösungen eine derartige Dispersitätsgradänderung einträte, welche einen wesentlichen Einfluß auf die Lichtstreuung in dem fraglichen, uns interessierenden Wellenlängenbereich hat, also ungefähr bei 286 mμ (bei dieser Wellenlänge beobachten wir die alkalische Erhöhung), so würde man vermuten, daß diese Dispersitätsgradänderung auch in anderen physikalischen Eigenschaften zum Ausdruck gelangt, wie z. B. in der im sichtbaren Licht meßbaren Trübung, in dem optischen Drehungsvermögen, in der inneren Reibung und in der Oberflächenspannung.

3. Die diesbezüglichen Untersuchungen hat meine Assistentin, Frl. Katharina Vigh, ausgeführt.

Frl. Vigh hat Serumglobuline von 10 Personen der Blutgruppe A und von 6 Personen der Blutgruppe B untersucht.

Bei biochemischen Untersuchungen ist es ganz allgemein erwünscht, möglichst viele Fälle zu untersuchen, um etwaige individuelle Verschiedenheiten, welche z. B. von Krankheiten oder von Arzneien herrühren können, auszuschalten. Andererseits dürfen wir nicht vergessen, daß unsere Globulinfraktionen niemals homogene Präparate sind, welche, wenn sonst durch nichts anderes, stets durch die in dem Serum vorhandenen anderen Eiweißstoffe „verunreinigt" sind. Zwar könnte man durch öfteres Umfällen die Globuline von diesen Verunreinigungen bis zu einem gewissen Grade befreien, doch tragen diese Umfällungen die Gefahr der irreversiblen Änderung der Eiweißkörper in sich. Vor solchen Änderungen muß man sich gerade bei unserem Falle hüten, da das Gewicht auf dem kolloiden Zustand der Eiweißfraktionen (Dispersitätsgrad usw.) liegt. Wir haben also die durch den Mangel der chemischen Reinheit verursachte Unsicherheit dadurch ausgeglichen, daß wir eine größere Zahl der Fälle untersuchten.

Die Herstellung der Globulinfraktionen geschah im wesentlichen ebenso wie bei den früheren Versuchen: Wir haben aus dem Blut, das wir von Krankenhäusern bezogen (im allgemeinen wurde das Blut von Hypertonikern genommen), das Serum abgesondert, zentrifugiert und eventuell durch ein Theo-Seitzsches Filter filtriert. Die Filtrate wurden mit destilliertem Wasser auf das 50fache verdünnt und mit $(NH_4)_2SO_4$ bis 35 Proz. gesättigt, indem wir zu jedem Liter der Flüssigkeit 264 g festes $(NH_4)_2SO_4$ in Portionen unter stetigem Rühren hinzufügten. Den gefällten Niederschlag haben wir ebenso filtriert, dialysiert und in physiologischer NaCl-Lösung gelöst, wie wir es in unseren früheren Arbeiten angegeben haben. In den fertigen Lösungen haben wir den Stickstoffgehalt nach dem Mikroverfahren von Kjehldal bestimmt und durch Verdünnung mit physiologischer NaCl-Lösung den Eiweißgehalt auf 1 Proz. eingestellt.

Die Eiweißlösungen wurden im Thermostat bei 25° C mit dem gleichen Volum von 0,2 n Natronlauge versetzt und die Messungen wurden dann unmittelbar ausgeführt. Zwischen den einzelnen Messungen haben wir die Lösungen ebenfalls im Thermostat bei 25° C aufbewahrt.

Die Messung der inneren Reibung haben wir im Ostwaldschen Viskosimeter ausgeführt; die Ergebnisse haben wir auf Wasser von 25° C bezogen. Die optische Drehung wurde in heizbaren Polarimeterküvetten beobachtet. Zur Ausführung der Trübungsmessungen diente das Pulfrichsche Photometer. Wir haben jede Trübungsmessung mit drei verschiedenen Filtern ausgeführt, und zwar mit den Filtern L_1 (rot), L_2 (grün) und L_3 (blau). Die Oberflächenspannung wurde mit Hilfe von Stalagmometern gemessen.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der bestehenden Figur dargestellt. Auf der Abszisse ist die seit dem Augenblick der Alkalisierung verstrichene Zeit in Stunden aufgetragen. Zu dem Kurvensystem gehören vier Ordinaten: Die linke Ordinate gibt die Werte der gegen Luft gemessenen Oberflächenspannungen auf Wasser bezogen an (σ_{rel}), die zweite das spezifische Drehungsvermögen ($[\alpha]_D^{25}$), die dritte die relativen Viskositätswerte (η_{rel}) und zuletzt die rechte Ordinate das tausendfache der absoluten Trübungswerte ($Z \cdot 10^3$).

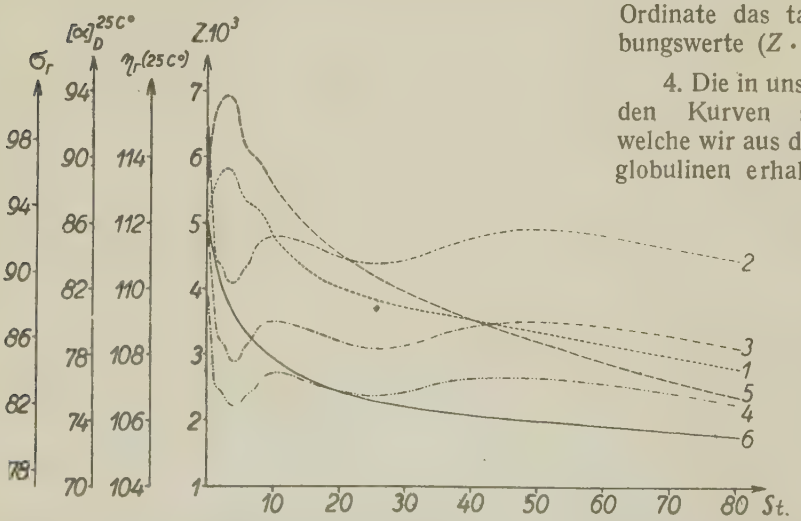


Fig. 1. Kurve 1: Viskosität. Kurve 2—4: Trübung im roten, grünen bzw. blauen Lichte. Kurve 5: Optisches Drehungsvermögen. Kurve 6: Oberflächenspannung.

4. Die in unserem Kurvensystem vorkommenden Kurven sind Durchschnittskurven, welche wir aus den einzelnen für A und B Serumglobulinen erhaltenen Daten konstruierten. Es hat sich nämlich zwischen den Serumglobulinen der A- und B-Blutgruppen kein Unterschied ergeben, so scheint es berechtigt zu sein, bei der Konstruierung der Durchschnittskurven die Blutgruppen außer acht zu lassen. Wir möchten noch hinzufügen, daß sich die einzelnen Kurven, deren Durchschnittswert hier aufgetragen ist, weder voneinander noch von

dieser Durchschnittskurve wesentlich unterscheiden.

Es ist ohne besondere Untersuchung feststellbar, daß die Viskositätskurve und die Kurve der optischen Drehung ein Maximum zeigt, dessen Stelle nahezu bei demselben Zeitpunkt liegt (genauer: die Stelle des Viskositätsmaximums liegt bei 2,5 Stunden, die der optischen Drehungsvermögen bei 1,5 Stunden); die Trübungskurve dagegen erreicht ein Minimum nach ungefähr 4 Stunden. Die Kurve der Oberflächenspannung zeigt eine stetige Abnahme. Wenn wir jetzt noch berücksichtigen, daß die alkalische Erhöhung der Serumglobuline der Blutgruppe A nach ungefähr 2 Stunden ihren Grenzwert erreicht (siehe die Einleitung dieser Mitteilung), so ist es selbstverständlich, daß diejenigen Änderungen, welche bei der Alkalisierung der Serumglobuline in der inneren Reibung, im optischen Drehungsvermögen, in der Trübung und in den (scheinbaren) ultravioletten Extinktionskoeffizienten beobachtet werden konnten, miteinander organisch verknüpft sind.

Zur einheitlichen Erklärung dieser Erscheinungen mögen die im folgenden Abschnitt angeführten Literaturangaben bzw. Vorstellungen dienen.

5. C. Schorr[8]) hat schon im Jahre 1911 beobachtet, daß die Viskosität der alkalisierten Eiweißlösungen zeitlich eine Maximumkurve ergibt. G. Ettisch und H. Sachsse[9]) gelangten durch ihre an alkalisierten Serumglobulinen durchgeführten Messungen zu demselben Ergebnis. Sie haben den ansteigenden Ast der Viskositätskurve durch die Quellung der Spaltungsprodukte erklärt. Den Abfall der Kurve deuteten sie durch die Annahme, daß die vorher genannten Spaltungsprodukte weiter in solche Teilchen zerfallen, die nicht mehr quellen können. G. Ettisch und G. Schultz[10]) erklären in einer späteren Arbeit die viskositätserhöhende Wirkung der Lauge mit einer Formänderung der Teilchen, die infolge einer „Dehnung" zustande kommt.

In der beachtenswerten Arbeit von Br. Jirgensons[11]) fanden wir, daß er bei der Messung der zeitlichen Änderung der inneren Reibung von alkalisierten Edestin- und Ovalbuminlösungen, ähnlich wie auch wir, Maximumkurven bekam, während er bei der Gelatine nur einen einfachen Viskositätsabfall beobachtete. Nach der Auffassung von Jirgensons muß sich die innere Reibung bei den Sphäroproteinen (solche sind z. B. Edestin und Ovalbumin) in der ersten Phase des Abbaues gezwungenerweise erhöhen, da die Sphäroproteine in diesem Falle fibrillare Spaltungsprodukte („Linearproteine") ergeben, welche sich durch hohe Viskosität auszeichnen. Der Abfall der Viskosität tritt ein, wenn sich die letzteren aufspalten. Da die Gelatine in die Reihe der fibrillaren Proteine gehört, kann ihr Abbau nicht von Viskositätserhöhung, sondern nur von dem Abfall derselben begleitet werden.

Im Gegensatz zu den früheren Autoren betont Jirgensons, daß die Viskosität vor allem durch die Form der Teilchen bestimmt wird und daß die Viskosität mit dem Dissymmetriegrad zunimmt. Er schreibt der Ionisation bei der Änderung der Viskosität nur eine untergeordnete Rolle zu.

Die letztere Feststellung von Jirgensons scheint mit der Auffassung von H. H. Weber[12]) in Einklang zu sein, nach der die Hydratation der Eiweißkörper unabhängig von deren Ionisation ist.

6. Meines Wissens wurde die zeitliche Zunahme des optischen Drehungsvermögens der Eiweißkörper infolge der Einwirkung von Lauge bisher von niemandem beobachtet, obwohl sich mit der zeitlichen Wirkung der Alkalisierung auf das optische Drehungsvermögen mehrere Autoren befaßten[13]). Es wurde bisher nur ein zeitlicher Abfall des optischen Drehungsvermögens erwähnt. Der Grund dafür kann nur darin liegen, daß entweder die Alkalisierung mit konzentrierteren Alkalilösungen ausgeführt wurde oder daß man bei höheren Temperaturen gearbeitet hat (in beiden Fällen tritt das Maximum des optischen Drehungsvermögens schneller ein), oder aber die Änderung des optischen Drehungsvermögens nur in größeren Zeitintervallen gemessen wurde und so der ansteigende Ast der optischen Drehungskurve nicht beobachtet wurde.

Der zeitliche Anstieg des optischen Drehungsvermögens kann dennoch in vollkommenen Einklang mit zahlreichen in der Literatur niedergeschriebenen Erfahrungen gebracht werden, insofern als in unseren Versuchen der zeitliche Anstieg des optischen Drehungsvermögens mit der Zunahme der inneren Reibung verbunden ist.

Es sind nämlich zahlreiche Erfahrungen gemacht worden, daß sich bei den Eiweißkörpern

[8]) C. Schorr, Biochem. Z. **37**, 444 (1911).
[9]) G. Ettisch und H. Sachsse, Biochem. Z. **230**, 115 (1931).
[10]) G. Ettisch und G. Schultz, Biochem. Z. **239**, 48 (1931).
[11]) Br. Jirgensons, J. prakt. Chem. **268**, 120 (1942).
[12]) H. H. Weber, Biochem. Z. **204**, 221 (1929).
[13]) Woodman, Biochem. J. **15**, 187 (1921); Augustin Boutaric, C. R. Acad. Sci. **208**, 1120 (1939); M. Roy u. A. Boutaric, C. R. Acad. Sci. **212**, 573 (1941).

diese beiden Eigenschaften symbat ändern[14]). Wo. Ostwald hat schon im Jahre 1924[15]) im Zusammenhang mit den oben erwähnten Beobachtungen von Schorr folgendes als wahrscheinlich ausgesprochen, obwohl — wie oben angedeutet — bis zu den hier von uns mitgeteilten Beobachtungen niemand ähnliches erwähnt: „Die vorübergehende Viskositätszunahme muß allem Anschein nach dem ebenfalls vorübergehenden Anstieg des optischen Drehungsvermögens verbunden sein." (Wir möchten hier erwähnen, daß Wo. Ostwald dies auch bei der Gelatine vermutet hat, was mit den Behauptungen von Jirgensons nicht in Übereinstimmung zu bringen ist (siehe vorigen Abschnitt).

7. Die zeitliche Trübungsänderung der alkalisierten Globulinlösungen ergibt — wie dies aus der Figur ersichtlich ist — eine Minimumkurve. Das Minimum der Trübung ist gegenüber dem Maximum der Viskosität und dem der optischen Drehung nach rechts verschoben. Während nämlich das Maximum der letzteren nach 2,5 bzw. 1,5 Stunden eintritt, erreicht die Trübung ihr Minimum erst ungefähr nach 4 Stunden.

Es ist anzunehmen, daß unsere Globulinlösungen polydispers sind, und daß die beobachteten Trübungen allem Anschein nach nur von den relativ in kleineren Mengen anwesenden grobdispersen Teilchen herrühren. Dagegen verursacht der Anteil des Globulins von höherem Dispersitätsgrad im sichtbaren Licht keine Trübung.

Die Trübungsabnahme kann nun so erläutert werden, daß die grobdispersen Teilchen des Globulins (mit den feindispersen Teilchen zusammen) durch die Einwirkung der Lauge abgebaut werden und fibrillare Zerfallsprodukte ergeben (siehe Punkt 8). Infolgedessen wächst der Dispersitätsgrad und der Trübungsgrad nimmt ab. Es ist wahrscheinlich, daß das Minimum der Trübungskurven mit dem Maximum der Viskositäts- und optischen Drehungskurven zeitlich deshalb nicht zusammenfällt, weil die Trübungskurve nur die Umwandlungsgeschwindigkeit der gröberdispersen Teilchen wiedergibt. Diese werden selbstverständlich langsamer abgebaut wie die Hauptmasse des Globulins höheren Dispersitätsgrades.

Es ist ferner aus der Figur ersichtlich, daß der Trübungsgrad bei verschiedenen Wellenlängen verschiedene Werte zeigt. Die Beobachtungen erlauben leider keine Extrapolation auf den uns interessierenden Wellenlängenbereich.

8. Die Änderung der Oberflächenspannung besteht in einer einfachen Abnahme. Die entsprechende Kurve zeigt kein Maximum, kein Minimum und es tritt auch keine Bruchstelle und kein Wendepunkt auf. Besondere Schlußfolgerungen können wir aus dieser Kurve nicht ziehen.

9. Wenn wir nun all das, was in diesem Kapitel auf Grund der Versuchsergebnisse und der einschlägigen Literatur auseinandersetzten, zusammenfassen wollen, so können wir folgendes feststellen:

Bei der Alkalisierung der Globuline der Blutgruppe A und B — wie auch bei der Alkalisierung mehrerer anderer Sphäroproteine — treten tiefgreifende Änderungen ein, welche in der Veränderung der Viskosität, der optischen Drehung und der Trübung ihren Ausdruck finden und durch Maximum- bzw. Minimumkurven beschrieben werden können. Die eintretenden Änderungen sind mit der Dispersitätsgradänderung der Globuline gleichbedeutend. Das klarste Bild von diesen Vorgängen gibt uns die Erklärung von Jirgensons (siehe Punkt 8).

Es ist zu betonen, daß die Kurven, welche die zeitliche Änderung der erwähnten Eigenschaften ausdrücken, bei den Serumglobulinen der Blutgruppe A und B keinen wesentlichen Unterschied zeigen.

Und dennoch können wir die Berechtigung der Ostwaldschen Hypothese aufrechterhalten, und zwar, wie schon im 2. Abschnitt erwähnt, aus dem Grunde, weil die zur Erreichung des Grenzwertes der „alkalischen Erhöhung" nötige Zeitdauer nahezu mit derjenigen übereinstimmt, die zur Erreichung des Maximums der Viskositäts- und optischen Drehungskurven bzw. zu der des Minimums der Trübungskurven nötig ist. Die Zeitkurve der „alkalischen Erhöhung" zeigt mit den letztgenannten Eigenschaften einen unmittelbaren Zusammenhang. Den vollen Beweis kann natürlich nur die ultraviolette Trübungsmessung bringen.

Wenn wir nun vorläufig die Ostwaldsche Hypothese als richtig annehmen, so können wir die experimentellen Tatsachen so formulieren, daß beim schwach alkalischen Abbau die Globuline der Blutgruppe A Teilchen solchen Dispersitätsgrades liefern, welche das Licht in einem Wellenlängenbereich um 286 mμ in bedeutendem Maße streuen, während die Globuline der Blutgruppe B keine solchen Teilchen ergeben. Eine derartige Deutung des Zustandekommens bzw. des Ausbleibens der alkalischen Erhöhung enthält in sich die Wahrscheinlichkeit verborgen, daß für die spektroskopischen Verschiedenheiten nicht das ganze Globulin verantwortlich ist,

[14]) Wo. Pauli, Kolloidchemie der Eiweißkörper, 2. Auflage (Dresden und Leipzig 1933), 288.
[15]) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden (Dresden 1924), 275.

sondern nur ein Anteil, und zwar augenscheinlich ein unbedeutend kleiner Bruchteil desselben. Wenn nämlich die ganze Masse der durch Laugeneinwirkung entstehenden Zerfallsprodukte bei den einzelnen Blutgruppen von verschiedenem Dispersitätsgrad wäre, so wäre auch zu erwarten, daß sich dies in der Viskosität, im optischen Drehungsvermögen und in der etwaigen Trübung der alkalisierten Lösung offenbart. Dies ist jedoch nach unseren Versuchen nicht der Fall.

All diese Überlegungen beleuchten die Schwierigkeiten, mit denen die biologischen Eiweißuntersuchungen verknüpft sind. Die Serumglobuline verschiedener Tierarten sind trotz ihrer großen im chemischen und physikalisch-chemischen Sinne genommener Ähnlichkeit in biologischer Hinsicht wesentlich verschieden, wie dies die Präzipitin-, die Anaphylaxie- und auch die Abderhaldenschen Reaktionen bestätigen. Die Serumglobuline sind auch die Träger der Immunität und der Blutgruppen. Die biologische Eiweißuntersuchung hätte als äußerstes Ziel die einwandfreie chemische, physikalisch-chemische bzw. kolloidchemische Erklärung solcher Verschiedenheiten zu geben. Das untersuchte Beispiel zeigt, daß die Verschiedenheiten nicht im ganzen Globulinmolekül zu suchen sind, sondern nur in dem verhältnismäßig geringen Anteil der Bruchstücke, welche bei dem vorsichtigen Abbau der Globulinmoleküle entstehen.

Zusammenfassung.

1. Es wird in Fortsetzung der früheren Untersuchungen eine Erklärung für die früher (l. c.) definierten „alkalischen Erhöhungen" der Serumglobulinlösungen, die bei den verschiedenen Blutgruppen als charakteristisch gefunden wurden, zu geben versucht.

2. Es wird die zeitliche Änderung einiger physikalisch-chemischen Eigenschaften der Serumglobulinlösungen, welche durch Einwirkung verdünnter Lauge hervorgerufen werden, untersucht. Es wird gezeigt, daß sich die Viskosität und das optische Drehungsvermögen entsprechend einer Minimumkurve ändert. Diese Erscheinungen werden durch eine Annahme von Jirgensons gedeutet.

3. Aus der Tatsache, daß die zur Erreichung des Grenzwertes der „alkalischen Erhöhung" nötige Zeitdauer nahezu mit derjenigen zusammenfällt, welche zur Erreichung des Maximums der Viskosität und der optischen Drehung bzw. zur Erreichung des Minimums der Trübung nötig sind, wird geschlossen, daß alle diese Änderungen miteinander organisch verknüpft sind.

4. Die früher gefundenen spektralphotometrischen Regelmäßigkeiten der Serumglobulinlösungen der Blutgruppen A und B werden auf Grund einer Annahme von Wo. Ostwald erklärt. Es wird nämlich angenommen, daß beim schwach alkalischen Abbau die Globuline der Blutgruppe A Teilchen solchen Dispersitätsgrades liefern, welche das Licht in einem Wellenlängenbereich um 286 mμ in bedeutendem Maße streuen, während die Globuline der Blutgruppe B keine solche Teilchen liefern.

5. Auf Grund der Ergebnisse werden die Schwierigkeiten besprochen, mit denen die biologischen Eiweißuntersuchungen verknüpft sind.

* * *

Wir sprechen der Wissenschaftlichen Gesellschaft „Széchenyi" und dem Landesrat für Naturwissenschaften für die Anschaffung der nötigen Instrumente auch hier unseren Dank aus.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

Schaaf, E., und O. Reinhard-Berlin, **Über das adsorptive Verhalten von Aminosäuren.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **76**, 1171, 1943.)

E. Abderhalden hatte (1919) Unterschiede in der Adsorption verschiedener Aminosäuren an Aktivkohle und ein Verhalten nach dem Gesetz der Adsorptionsisotherme nur in einem beschränkten Konzentrationsbereich festgestellt. Beides wird hier bestätigt. Bei Carbo medicinalis ist die Adsorbierbarkeit der neutralen aliphatischen Aminosäuren eine Funktion der Kettenlänge. Bei Bleicherde kehren sich diese Verhältnisse um. Aktivkohle zeigt sich den meisten anderen Adsorbentien überlegen. R. E. Lg.

Schwab, G.-M., und E. Schwab-Agallides-Piräus, **Über Legierungen als Katalysatoren.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **76**, 1228, 1943.)

Fast alle technischen Mischkatalysatoren sind wegen der energetischen Bevorzugung und der topochemischen Reaktionsangelegenheiten heterogene Gemenge. Bei gut ausgebildeten Mischkristallen ist das nicht der Fall. Letztere wurden verglichen mit solchen Mischkristallen, bei denen durch Überschreitung des Homogenitätsbereichs beim Abkühlen eine Ausscheidungshärte erteilt worden war, die also heterogen waren. Ein auffallender Unterschied der Aktivierungswärme zwischen diesen beiden Strukturarten zeigte sich nicht. R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

Lauer, K., R. Döderlein, C. Jäckel und O. Wilde-Breslau, **Zur Kenntnis der Zellulosefasern. I.** (J. makromol. Chem. **1**, 76, 1943.)

Baumwolle und Ramie sowie die durch schonende Behandlung aus Hölzern gewonnene native Zellulose zeigen etwa gleichen Polymerisationsgrad (2000) und Parallellagerung der Fibrillen zur Faserachse. Durch Merzerisierung wird der Polymerisationsgrad der Baumwolle kaum verändert. Sie zeigt jedoch das Gitter der Hydratzellulose und ihre Sorptionswärme nimmt mit der Merzerisationsdauer zu. Die Zunahme der inneren Oberfläche der Fasern bzw. eine Freilegung aktiver Gruppen an der Oberfläche ist wahrscheinlich auf die Aufhebung von Bindungen innerhalb kristallisierter Bereiche zurückzuführen. Die Solvatationswärme der Hydratzellulose ist etwa doppelt so groß wie die der Zellulose. Weder der Säureabbau natürlicher Fasern noch die Schwingmahlung verändern die Sorptionswärme wesentlich. Mit verschiedenen Mitteln koagulierte Viskose hat sehr ähnliche Anteile an kristallinen Teilen und damit etwa gleichgroße innere Oberflächen. R. E. Lg.

Lauer, K., **Zur Kenntnis der Zellulosefasern. II.** (J. makromol. Chem. **1**, 97, 1943.)

Die relative Naßfestigkeit der Fasern ist weder abhängig davon, ob sie aus Zellulose oder Hydratzellulose aufgebaut sind, noch von der Molekülgröße. Dagegen ist die Faserstruktur von großer Bedeutung. Ein Bauelement der Zellulosefaser scheint noch nicht erkannt zu sein. Wahrscheinlich ist es morphologischer Natur. R. E. Lg.

III. Kolloidforschung.

Merkel, K.-Halle, **Übermolekülbildung in Flüssigkeiten.** (Nova Acta Leopold. N. F. **9**, 243, 1940.)

Im Sinne der Chemiker ist hier das Molekül ein Teilchen vom theoretischen Molekulargewicht. Die im Gegensatz zu den Gasen in den Flüssigkeiten sich geltend machenden Anziehungskräfte lassen zwei- und mehrzählige „Übermoleküle" als selbständig bewegliche Teilchen höherer Organisation entstehen. Dadurch kann die Zahl der freien Teilchen in einem Gramm-Molekül einer freien Flüssigkeit oft wesentlich geringer sein als etwa im Gramm-Molekül eines verdünnten Gases.

Zwei Möglichkeiten der durch die Wechselwirkungsenergie von Molekülen (gleichgültig ob gleichartigen oder ungleichartigen) bedingten Zusammenlagerung werden unterschieden: Assoziation und Solvatation. Assoziation kommt zustande bei Wirkung starker Restvalenzkräfte der Moleküle, z. B. bei schwachen Dipolbildnern meist durch Dipol-Dipol-Wirkung. Wie in Lösungen schwacher Ionenbildner ein Gleichgewicht von Ionen und indifferenten Molekülen besteht, so bilden sich in Lösungen von schwachen Dipolbildnern Gleichgewichte zwischen Molekülen und mehrzähligen Übermolekülen. Ein Solvat ist dagegen ein lockerer, nach außen abgesättigter Molekülkomplex, dessen Bildung sich im Gegensatz zur Assoziation nicht durch das Massenwirkungsgesetz beschreiben läßt. Auch hier ist es gleichgültig, ob gleiche oder ungleiche Moleküle daran beteiligt sind. Solvatation wird durch unspezifische Dispersion und Induktionskräfte verursacht. Beide Arten der Zusammenlagerung können auch gemeinsam auftreten, derart, daß höhermolekulare Assoziate z. B. von Alkohol in Benzol mit Benzolmolekülen solvatisieren.

Auch bei den weiteren Bezeichnungsarten schließt sich Merkel an K. L. Wolf an. Danach sind Flüssigkeiten molekulare oder übermolekulare Gemenge. Diese werden unterschieden in „Mischungen", wo Restvalenzen zwischen den Teilchen fehlen, und „Lösungen", bei denen die Absättigung der Kräfte zwischen den Teilchen unvollkommen ist, so daß die Flüssigkeit fester zusammengeschlossen erscheint. Übermolekulare Mischungen und Lösungen stellen den ersten Grad feinster Entmischung dar. Der nächste Schritt führt zu den kolloiden Zuständen.

Mit steigender Temperatur geht jede Flüssigkeit in den Zustand der molekularen Mischung über, da im zunehmenden Maße mit der Temperatursteigerung die kinetische Energie der Molekülbewegung die Wirkung der Restvalenzkräfte übertrifft. — Reines Cyclohexan ist eine molekulare Mischung, da zwischen den Molekülen nur Dispersionskräfte wirken. Reines Äthanol ist wegen der Assoziation eine übermolekulare Mischung. Deshalb verhält sich Äthanol als Lösungsmittel für dipollose Stoffe (Cyclohexan) wie ein dipolloser Stoff. Deshalb sind chemische und physikalische Eigenschaften der assoziierten Stoffe ganz andere, als sie in Form von Einermolekülen sein würden. Das Molvolum des Äthanols ist 58,5 ccm. Wären nur Einermoleküle vorhanden, so wären es 65,3 ccm.

Neben diesen Varianten der Bezeichnungen, die Aufnahme in ein kolloidchemisches Wörterbuch verdienten, bringt der experimentelle Teil der Arbeit eine quantitative Analyse der Mischungswärmen bei Systemen schwacher Dipolbildner. R. E. Lg.

Hecht, O., **Otto Schmidt 1874—1943.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **67**, 121, 1943.)

Seine technisch sehr wichtig gewordenen Untersuchungen über die Hydrierung mit Metallkatalysatoren befaßten sich mit den Bindungsenergien der Atome und der Adsorption der Moleküle an der Katalysatorenoberfläche. Ein weiterer Beitrag zur Atomphysik ist seine Doppelbindungsregel, die besagt, daß die doppelte C=C-Bindung eine neben ihr liegende einfache C—C-Bindung verstärkt, die darauffolgende aber schwächt. Zu ihrer Deutung nahm er neben den in einfachen Bindungen unterzubringenden A-Elektronen noch B-Elektronen an. Im Kastenmodell der organischen Verbindungen besitzt der im Sinne von Rayleigh durch Potentialwände abgeschlossene Raum Wände aus lokalisierten Anhäufungen von A-Valenzelektronen, denen wegen des Nullpunktdrucks eine gewisse Undurchdringlichkeit zukommt. Es ergaben sich Zusammenhänge zwischen der Elektronenverteilung bzw. der Elektronendichte polynuklearer Kohlenwasserstoffe und ihrem karzinogenen Charakter. [Sein letztes Werk: „Ungesättigte organische Verbindungen auf Grund der Wellenmechanik" liegt zum Druck in den „Wissenschaftlichen Forschungsberichten" bereit.] R. E. Lg.

Jirgenssons, B.-Riga, **Umwandlung einiger Sphäroproteine in Linearproteine bei Desaminierung, III.** (J. makromol. Chem. **1**, 224, 1943.)

Bei den Desaminoderivaten des Albumins, Kaseins, Hämoglobins und Edestins vermindern sich bei geringer Konzentration und Überschuß von NaOH die Viskositätszahlen η_{sp}/c mit wachsender Konzentration. Es ist das gleiche Verhalten wie bei den Polyakrylsäuren. Bei Überschuß von NaOH vermindert sich die Viskosität mit der Zeit, ohne daß die Ketten wesentlich verkürzt werden. R. E. Lg.

Jirgenssons, B., **Viskositätsmessungen an Lösungen verschiedener Desaminoproteine.** (J. makromol. Chem. **1**, 237, 1943.)

Lösungen der desaminierten Sphäroproteine haben höhere Viskosität als die Lösungen der unveränderten, weil sie in Linearproteine umgewandelt wurden. Dagegen wird die Viskosität der Linearproteine (Gelatine) durch Desaminierung etwas kleiner. In allen Fällen besteht Unabhängigkeit der Viskosität vom Karboxylgehalt der Proteine.
R. E. Lg.

Thiessen, P. A.-Berlin, **Zur Einführung.** (J. makromol. Chem. **1**, 1, 1943.)

Vorwort zu der neuen Folge des Journals für praktische Chemie. Makromoleküle waren schon für Emil Fischer die Eiweiße. Für und Wider Staudingers Ausdehnung des Begriffs auf Nichteiweiße haben den Beweis erbracht, daß trotz der kolloiden Größenordnung Größe, Gestalt und Raumerfüllung, elektrische Ladungen und Grenzflächenenergien hier nicht zur erschöpfenden Kennzeichnung genügen. Das stoffliche Geschehen ist wesentlicher als bei den Kolloiden, welche nicht Makromoleküle sind. „Die Abmessungen der Makromoleküle sowie ihrer übermolekularen Strukturen zwingen zur Heranziehung aller Erfahrungen der Kolloidforschung. Die Art der Lagerung der Moleküle, Ordnung und Unordnung des Feinbaus zwingen darüber hinaus, die Erfahrungen aus der Erforschung des amorphen und auch kristallinen festen Zustandes heranzuziehen." R. E. Lg.

Rousselot, A., **Die Absorptionsbanden im Ultraviolettspektrum von zwei Gelatinen verschiedenen isoelektrischen Punktes.** (J. Chim. physique **40**, 85, 1943.)

Die isoelektrischen Punkte lagen bei p_H 4,85 und 8,35, die Absorptionsgrenzen bei 2500 und 2900 Å. Die erste war eine Knochengelatine, die zweite eine stärker hydrolytisch abgebaute Hautgelatine. Wahrscheinlich spielt bei der Absorption der Gehalt an Phenylalanin eine wesentliche Rolle. R. E. Lg.

Rousselot, A., **Neues Verfahren zum Entmineralisieren von Gelatine.** (J. Chim. physique **40**, 169, 1943.)

Verwendung eines Kunststoffaustauschers, der durch Kondensation von Resorzin und Formaldehyd hergestellt wurde. Die Ionenbindung hierdurch wird als chemischer Vorgang, nicht als Adsorption aufgefaßt. R. E. Lg.

Lamm, O.-Uppsala, **Messung und Berechnung von Sedimentationsgleichgewichten an hochmolekularen Metaphosphaten.** (Ark. Kemi Min. Geol. **17A**, Nr. 25, 1944.)

Gleichgewichtsmessungen mit der kleinen Ultrazentrifuge von Svedberg unter Zuziehung der auf der Topplerschen Schlierenmethode beruhenden Spaltmethode. Das stark anomale thermo- und hydrodynamische Verhalten der elektrolytfreien hochmolekularen Metaphosphate des K und Na wurde behoben durch Zusatz des wenig fällenden NaCNS. Die experimentell erhaltenen Kurven zeigen, daß das Auflösevermögen hier für einen sicheren Nachweis von Polydispersität ungenügend ist. Da die Synthesen hochmolekularer organischer Stoffe zu Lösungen mit deutlicher Uneinheitlichkeit im Sedimentationsgleichgewicht führt, so bilden die Metaphosphate eine Ausnahme. Bisher wurden Molekulargewichte der Größenordnung 10^4—10^6 erreicht. R. E. Lg.

Lamm, O., **Bemerkungen zur Theorie der Sedimentation und Diffusion von Kolloidelektrolyten in einem salzhaltigen Medium und die Berechnung des Molekulargewichts aus diesen Eigenschaften.** (Ark. Kemi Min. Geol. **17A**, Nr. 26, 1944.)

Ist das Kolloid das Salz einer hochpolymeren Säure, so erteilt eine vollständige elektrolytische Dissoziation dieses Salzes dem Kolloid eine so hohe Ladung, daß diese in Rechnung gezogen werden müßte. Der Zusatzelektrolyt wird wahrscheinlich die Ladung des Kolloidions herabsetzen. Dadurch wird ein normales thermodynamisches und kinetisches Verhalten begünstigt.

Die Ladung des Kolloidions geht in zweifacher Weise in die Gleichungen ein. Tendiert das Konzentrationsverhältnis zwischen Kolloid- und Zusatzelektrolyt gegen Null, so verschwindet ein Teil des Ladungseinflusses. Ein anderer Teil wird jedoch bestehen bleiben. R. E. Lg.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Brecht, W., und E. Siebert-Darmstadt, **Über das Beschreiben von Papier mit Tinte.** (Papierfabr., Wbl. Papierfabrikat. **1943**, 289.)

Zur Prüfung der Beschreibbarkeit eines Papiers wird die Pelikan-Füllfedertinte von Günther Wagner empfohlen. Wie alle Eisengallustinten hat sie einen Säuregehalt, der verhindert, daß sich der unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes entstehende Niederschlag von gallus- oder gerbsaurem Eisenoxyd schon im Tintenfaß bildet. Bei der nur wenig verwendeten Blauholztinte genügt schon ein geringerer Grad von Leimung mit Harz oder Montanwachs als bei Eisengallustinten. Noch mehr Leimung erfordern die Farbstofftinten, damit ein Durchschlagen und seitliches Auslaufen der Schrift ausbleibt.
R. E. Lg.

Noll, A., **Das Doppelreaktiv für die Federstrich und Schwimmprobe bei der Papierprüfung.** (Papierfabr., Wbl. Papierfabrikat. **1943**, 298.)

Weiteres Suchen nach einem Ersatz der Eisengallustinte, der für beide Proben zugleich geeignet sein soll. Trypanblau paßt hierfür. Bei den Eisengallustinten hat der Säurezusatz auch noch die Wirkung, daß örtlich die Papierleimung gestört, damit das Eindringen der Tinte unterstützt wird. Deshalb wurde dem Trypanblau (besonders für die Schwimmprobe) zuerst H_2SO_4 zugegeben, natürlich nicht so viel, daß es zur Ausscheidung von Farbsäure kam. Später wurde die H_2SO_4 durch Gallussäure ersetzt. Bei dieser „Semigallustinte" wird damit gerechnet, daß die Eisenspuren im Papier genügen, um das besonders haltbare Ferrigallat entstehen zu lassen. [Das kolloide Trypanblau ist meist durch einen rascher vordringendem roten Farbstoff verunreinigt. Ref.] R. E. Lg.

Agahd, K., **Die Benetzungs- und Saugfähigkeit von Zellstoffen und Papieren.** (Papierfabr., Wbl. Papierfabrikat. **1944**, 302.)

Bei nicht zu dünnen Zellstoffbogen genügt die Probe nach Dahlén, um die Netzfähigkeit zu bestimmen. Die Zeit wird gemessen, die zum Verschwinden des Feuchtglanzes eines aufgefallenen Tropfens von 0,1 proz. wässeriger Methylenblaulösung notwendig ist. War der Bogen nicht vorher sehr gut ausgewaschen, so können sich wesentliche Unterschiede der Ober- und Unterseite zeigen. Sie sind

darauf zurückzuführen, daß am Siebablauf der Zellstoffmaschine die inkrustierten, also benetzungswidrigen Bestandteile wegen Luftbindung an die Oberfläche steigen.

Zur Messung der Saugfähigkeit wird die Schwimmprobe ersetzt durch ein Verfahren zur Bestimmung des Beginns des Durchgangs eines elektrischen Stroms durch ein Papier, das einseitig in Berührung mit einer gesättigten Ammoniumchloridlösung ist.

R. E. Lg.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Blank, E., und R. Melville, **Untersuchungen über die rezente und fossile Verwitterung der Gesteine innerhalb Deutschlands, VI.** (Chem. d. Erde 15, 169, 1943.)

Die Kalkroterden auf dem süddeutschen Muschelkalk sind Illuvialhorizontbildungen. Sie entstanden aus den überdeckenden humosen Bodenbildungen. Die eigentlichen Bohnerzlehme entstanden dagegen als Umwandlungsprodukte der Einschlemmungen aus der Albüberdeckung. R. E. Lg.

Simon, W., **Lithogenesis kambrischer Kalke der Sierra Morena (Spanien).** (Senckenbergiana 21, 297, 1939.)

Während sich einige der abwechselnden Ton- und Kalkbänder durch einen jahreszeitlich bedingten Rhythmus der bevorzugten Sedimentation beider Bestandteile deuten lassen, muß diese Deutung in anderen Fällen, die auch schwerere Quarzkörnchen enthalten, ausgeschlossen bleiben. Hierfür wird die nachträgliche rhythmische Entmischung eines ursprünglich gleichförmigen Sedimentes aus Ton und Kalk angenommen. Als Modell hierzu dienen die aufeinanderfolgenden Bänder von Ton und Eis, welche G. Tabor (1929, 1930) beim Gefrieren eines wasserhaltigen Bodens beobachtet hat. Der von oben eindringende Frost veranlaßt (unterkühltes) Wasser zum Aufstieg. Die nach unten sich ausdehnende Eisschicht findet bald solchen Widerstand, daß sie nicht weiter wächst. Dasselbe wiederholt sich in etwas größerer Tiefe. Dem kontinuierlich nach unten dringenden Frost soll hier der durch fortschreitende Sedimentation allmählich ansteigende Druck entsprechen. Er soll dadurch wirken, daß er eine Rekristallisation des Kalks veranlaßt. [Für den rhythmisch gefrorenen Boden hat Tabor zwei Deutungsarten nicht auseinander gehalten. Bei der einen handelt es sich um eine rhythmische Kristallisation, wie man sie oft bei Eisblumen beobachtet, die man in einer dünnen Gelatingallerte auf Glas konserviert. Die andere Deutung betont mehr den Widerstand, der durch die Herausdrängung des Tons aus dem sich selbst reinigenden Eis entsteht. Diese andere Theorie hat z. B. für einen Erklärungsversuch der Kappenquarze Anwendung gefunden. Überlagerung von beiden Vorgängen ist nicht ausgeschlossen. Ref.]

R. E. Lg.

VI. Biochemie und Medizin.

Bálint, P., und M. Bálint-Pécs, **Über die chemische Zusammensetzung der menschlichen Bluteiweißkörper. V. Mitteilung: Die Zusammensetzung der Blutproteine anämischer Kranker.** (Biochem. Z. 315, 41, 1943.)

In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungsbefunden (Biochem. Z. 305, 310; 306, 296, 1940; 308, 83, 1941; 313, 192, 1942) ergaben auch die an zahlreichen Blutproben von anämischen Kranken durchgeführten Bestimmungen des Tyrosin-, Tryptophan-, Cystin-, Arginin- und Histidingehalts, daß die Aminosäurezusammensetzung der einzelnen Eiweißfraktionen des Plasmas (Fibrinogen, Globulin und Albumin) und des Globins durch unter anämischen Erscheinungen verlaufende Krankheitsprozesse nicht gegenüber der Norm verändert wird. Es ist also ebensowenig möglich, die klinischen Anämien verschiedener Ätiologie durch eine Analyse wichtiger Aminosäuren der einzelnen Eiweißfraktionen zu charakterisieren, wie es früher bei chronischen und akuten fieberhaften Erkrankungen der Fall war.

Sch.

Bálint, P., und M. Bálint-Pécs, **Über die chemische Zusammensetzung der Eiweißkörper des Bauchwassers.** (Biochem. Z. 315, 49, 1943.)

Der Gehalt des Globulins und Albumins aus dem Bauchwasser an Tyrosin, Tryptophan, Cystin, Arginin und Histidin entspricht weitgehend demjenigen der entsprechenden Eiweißkörper aus dem Serum.

Sch.

Hahn, L.-Stockholm, **Über das mucolytische Enzym des Säugerhodens.** (Biochem. Z. 315, 83, 1943.)

Zur Abscheidung und Reinigung des die Polysaccharidsäuren der Synovial- und Glaskörperflüssigkeit in N-Azetylglykosamin und Glukuronsäure spaltenden Fermentes werden fein gepulverte Stierhoden mit dem 10fachen Volumen n/10 Essigsäure 4 Stunden geschüttelt, eine im gelösten Anteil bei 30 proz. Sättigung mit Ammoniumsulfat entstehende Fällung entfernt und aktives Material nach Abscheidung durch 70proz. Ammoniumsulfatsättigung von solchen Ballaststoffen befreit, die in der Dialyse bei Zusatz von 0,01 Mol. $CuSO_4$ und Halbsättigung mit NaCl in Gegenwart von $^1/_{10}$ Volumen 1 n Essigsäure ausfallen. Wird die auf diese Weise vorgereinigte Mucinaselösung nach erneuter Dialyse auf einen Gehalt von 2 mg/ccm eingeengt, so lassen sich weitere inaktive Verunreinigungen durch Zufügen von 170 ccm Bleiazetat zu je 1000 ccm Fermentlösung und anschließend durch einen weiteren Zusatz von Bleiazetat bei p_H 7,25 bis zu einer Endkonzentration von 3,5 Proz. zur Abscheidung bringen. Durch Einstellung des bleihaltigen Filtrats dieser Ausfällungen auf p_H 8,5 entsteht ein Niederschlag, der in $^1/_{10}$ n Essigsäure gelöst wird und in dialysiertem Zustand das mucolytische Ferment in einem 620fachen Reinheitsgrad enthält.

Um die Reinigung auf das 2500fache des Ausgangsproduktes zu steigern, wird die vorgereinigte Fermentlösung bei p_H 5,3—5,5 einer fraktionierten Ammoniumsulfatfällung unterworfen. Die bei einer Sättigung von 35—70 Proz. ausfallende hochaktive Substanz wird zur weiteren Entfernung unwirksamer Begleitstoffe wiederum bei p_H 7,5 mit 3,5 Proz. Bleiazetat versetzt und das durch p_H-Einstellung des Filtrats auf 8,0 zur Ausfällung gebrachte Enzym nach Auflösung in $^1/_{10}$ n Essigsäure schließlich nochmals bei p_H 5,5 durch 50proz. Ammoniumsulfatsättigung zur Abscheidung gebracht. Die in Wasser gelöste, dialysierte und durch das angewandte Reinigungsverfahren mindestens auf 2000fach konzentrierte Mucinase kann durch Behandlung im Elektrophorese-Apparat von Tiselius noch weiter auf das 5fache konzentriert werden. Der isoelektrische Punkt liegt bei p_H 5,7. Das auf das 10000fache gereinigte Ferment zeigt in der Ultrazentrifuge noch keine homogene Sedimentation; die optisch gemessene

mittlere Sedimentationskonstante beträgt $s_{20} = 4{,}6$, während die aktive Substanz mit $s_{20} = 4{,}3$ sedimentiert. Sch.

Dyckerhoff, H., und O. Grünewald-Straßburg, **Über den Reaktionsmechanismus der Hemmung der Blutgerinnung durch einige seltene Erden und durch Heparin.** (Biochem. Z. **315**, 124, 1943.)

Versuche mit aus gereinigtem Prothrombin und gekochter Thrombokinase hergestelltem Thrombin, dem zu Beginn und nach beendeter Aktivierung Heparin zugefügt wurde, ergaben bei Verwendung von $MgSO_4$ und Oxalatplasma stets die gleiche Gerinnungshemmung. Da die Gerinnungsverzögerung durch Heparin auch bei der Rekalzifizierung von Oxalatplasma, und zwar unabhängig davon, ob es dem Plasma vor oder nach der Kalkzugabe zugefügt wurde, in gleichem Ausmaß in Erscheinung trat, kann kein Zweifel bestehen, daß Heparin ein echtes Antithrombin darstellt und als solches nur die zweite Phase des Gerinnungsvorganges hemmt.

Werden bei der Verwendung derselben Versuchstechnik an Stelle von Heparin die seltenen Erden Neodym, Praseodym, Erbium, Samarium oder Cerium zu verschiedenen Stadien der Gerinnung bzw. zu verschiedenen Gerinnungssystemen zugefügt, so zeigt sich, daß diese Inhibitoren keinen Einfluß auf die zweite Gerinnungsphase ausüben, sondern als in der ersten Phase wirksame Antiprothrombine aufzufassen sind. Beide Hemmungsfaktoren, Heparin und die seltenen Erden, sind Antagonisten der Thrombokinase, durch die ihre Hemmungswirkung zum größten Teil, jedoch nicht vollständig aufgehoben wird. Sch.

Marx, R., und H. Bayerle-München, **Das Blutgerinnungssystem beim experimentellen Skorbut.** (Biochem. Z. **315**, 366, 1943.)

Beim experimentellen Skorbut des Meerschweinchens ändert sich die Gerinnungszeit des Blutes — bestimmt als Reaktionszeit eines rekalzifizierten Oxalatplasmas — nicht, doch wird bei 34 von 41 Versuchstieren eine Verlängerung der Prothrombinzeit beobachtet. Diese kann durch parenterale Verabreichung von Vitamin K nur teilweise normalisiert werden, während sie bei Zufütterung von täglich 5 mg Vitamin C zur Skorbut-Diätkost überhaupt nicht in Erscheinung tritt. Möglicherweise kommt die Änderung der Prothrombinzeit durch eine Vitamin K-Verwertungsstörung als Folge einer C-Avitaminose zustande. Den klinischen Erfahrungen entsprechend stehen auch im Tierversuch Prothrombinzeitverlängerung und Erhöhung der Blutungstendenz in enger Beziehung zueinander, doch kommen Einzelfälle ohne Blutungstendenz bei verlängerter Prothrombinzeit vor, was vielleicht damit zusammenhängt, daß bei der Bestimmung der Prothrombinzeit ein komplexer Vorgang erfaßt wird, der nicht nur von der Menge des Prothrombins, sondern auch von der Umwandlungsgeschwindigkeit des Prothrombins in Thrombin abhängen dürfte.

Auf Zusatz von Thrombin wird bei schwerem Skorbut stets eine gesteigerte Gerinnbarkeit des Meerschweinchenplasmas beobachtet, der im allgemeinen eine Verminderung des Antithrombingehalts parallel läuft. Es kommen jedoch Abweichungen vor, die z. Z. noch nicht geklärt werden können. Es wird darauf hingewiesen, daß auch die Fibrinogenkonzentration und der Ausgangs-Antithrombintiter als maßgebliche Faktoren des Gerinnungsvorgangs eines Plasmas mit Thrombinzusatz zu berücksichtigen sind. Sch.

Marx, R., und H. Dyckerhoff-München, Straßburg, **Über Vitamin K und Plasmaeiweiß.** (Klin. Wschr. **22**, 570, 1943.)

Auch nach diesen Versuchen mit Vitamin A bei gerinnungsträgem ikterischem Blut bleibt die Deutung der Gerinnungsförderung durch Vitamin K noch ungenügend eingeengt. Denn es heißt, „daß Vitamin K außer für die Prothrombinbildung für den qualitativen Aufbau der Serumproteine von Bedeutung sein kann, und zwar für die Adsorptionskapazität und indirekt damit für die Vehikelfunktion der Serumeiweißkörper oder für die Gerinnbarkeit des Fibrinogens oder für beides gemeinsam. Allerdings halten wir eine Änderung der Gerinnungsfähigkeit des Fibrinogens nur für eine nicht sehr wahrscheinliche Denkmöglichkeit." — Ein Versuch von M. Volkert mit Tuscheblockierung läßt an das Retikuloendothel als Angriffspunkt des Vitamin K denken. R. E. Lg.

Schramm, G., und H. Dannenberg-Dahlem, **Über die Ultraviolettabsorption des Tabakmosaikvirus.** (Ber. Dtsch. chem. Ges. **77**, 53, 1944.)

Sie ist bedingt durch die aromatischen Eiweißbausteine Tryptophan, Tyrosin, Phenylalanin und durch die Pyrin- und Pyrimidinringe der Nukleinsäure. Die Wirksamkeit der einzelnen Bestandteile wird hier zu trennen versucht. Einige widerspruchsvolle Ergebnisse von Stanley u. a. erklären sich durch Nichtbeachtung der Tatsache, daß eine bei der Aufarbeitung des Virus erfolgende Aggregation die seitliche Streuung erhöht und so eine Absorptionserhöhung vortäuscht. Deshalb wird auch der Tyndall-Effekt beachtet. R. E. Lg.

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Die Entwicklungsgeschichte der Spaltöffnungen einiger Monokotylen im Lichte der Mizellierung und phys.-chem. Beschaffenheit der Wände.** (Protoplasma **37**, 367, 1943.)

Die Spaltöffnungsmutterzellen sind von einem gewissen Stadium ab radiomizellat. Die Kutinschichten der Außenleisten und Nebenzellen entstehen als Ergüsse oft ohne Ordnung, später sind sie perimizellat und nach Kutinisierung antimizellat. Die Mitte der Oberhautzellen hat oft Ergüsse, die eine Veränderung der Mizellierung und zugleich Zellstreckung einleiten (Beispiel der längsmizellaten Querwände mancher Liliaceen). — Untersuchungen nach metachromatischer Färbung mit substantiven Farbstoffen mittels reflektierten Lichtes (Univertor). — r.

Umrath, K., und Fr. Weber-Graz, **Elektrische Potentiale an durch Colchicin oder Heteroauxin hervorgerufenen Keulenwurzeln.** (Protoplasma **37**, 522, 1943.)

Dabei verschwindet das Potentialmaximum, bis beim Verbringen der Keulenwurzeln in Wasser die Wurzelspitze durchwächst. — r.

Wätjen, J.-Halle a. d. S., **Zur Kenntnis der Quarzitstaublunge.** (Arch. Gewerbepathol. Gewerbehyg. **11**, 551, 1943.)

Auch aus diesen eingehenden histologischen Untersuchungen läßt sich nicht der zwingende Beweis erbringen, daß der eingeatmete Quarzstaub zeitweise teilweise in kolloide Lösung übergeführt worden sei. Aber die Erklärung auch für eine diffuse Form der Silikose bleibt am einfachsten, wenn man diese Annahme macht. — Die Neigung des hyalin-fibrösen Gewebes, Kalk aufzunehmen, wird mit dem verlangsamten Stoffwechsel in diesem Gewebe in Zusammenhang gebracht. R. E. Lg.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

Masing, G., Universität Göttingen, **Zum Problem des elektrochemischen Mechanismus der Korrosion.** (Z. anorg. allg. Chem. **252**, 164, 1943.)

In stark gepufferter Essigsäurelösung wird Kadmium, das mit Kupfer oder Platin metallisch bei senkrechter Anordnung verbunden ist, bei abgedeckter Wasserlinie proportional der Summe der Oberflächen des Kadmiums und des anderen Metalls angegriffen. Es verhält sich hierbei wie das Eisen. D.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Glemser, O., H. Sauer-Aachen, Technische Hochschule, **Die Zusammensetzung von Wolframblau.** (Z. anorg. allg. Chem. **252**, 160, 1943.)

Die Zusammensetzung des Wolframblau kann nicht einheitlich formuliert werden. Sie hängt ab einerseits vom Ausgangsmaterial und weiter vom angewandten Reduktionsmittel. Die luftempfindlichen Wolframblaupräparate zeigen fast keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsmaterial. Die luftbeständigen enthalten durchwegs $Wo_3 \cdot n—H_2O$. D.

g) Kautschukchemie.

Leclerc, Y., **Abnutzung des Kautschuks.** (Rev. gén. Caoutchouc **19**, 280, 1942.)

Nach einer kurzen Definition des Wortes Abnutzung wird die Abreibbeständigkeit des Kautschuks dadurch geklärt, daß infolge seiner hohen Elastizität seine Teilchen jeder Belastung ausweichen können und so den Abnutzungskräften keine Angriffsmöglichkeit geben. Weiterhin werden die verschiedenen Zuschläge, wie Ruß, Lampenschwarz, Magnesia und Zinkoxyd besprochen, die den Kautschuk noch zur Verbesserung seiner mechanischen Eigenschaften beigesetzt werden und diskutiert, worauf diese verfestigenden Wirkungen zurückzuführen sind. Diese verbesserten Mischungen werden hauptsächlich zu Autoreifen, Fußbödenbelägen und Schuhsohlen verarbeitet, alles Anwendungen bei denen eine große Dauerhaftigkeit verlangt wird. In einer abschließenden Übersicht wird auf die verschiedenen Prüfmethoden zur Ermittelung der Abreibbeständigkeit eingegangen und ausführlicher die beiden hierzu gebräuchlichsten Geräte von Schopper und Graselli besprochen. H.-J. Orthmann.

h) Leim, Gelatine, Stärke, Klebemittel.

Müller, F., H. Reuther-Technische Hochschule Dresden, **Über den Ersatz des Weizenmehls als Elektrolytverdicker in Trockenelementen.** (Chem. Technik **16**, 51, 1943.)

Anlaß zu dieser Arbeit gab das Bedürfnis, das Weizenmehl, wovon die Batterieindustrie große Mengen verbraucht und das außerdem noch betriebliche Nachteile aufweist, durch andere geeignete Verdickungsmittel zu ersetzen. Zur Prüfung der zahlreichen vorgeschlagenen Mittel auf ihre Brauchbarkeit wurden Aufnahmen von Entladungskurven gemacht, Potentialmessungen vorgenommen und auch die Lagerfähigkeit der verschiedenen Zellen untersucht. Von den vielen in Betracht gezogenen Stoffen erwies sich das Gel der Kieselsäure als ein ganz hervorragendes dem Mehl in jeder Hinsicht gleichwertiges Verdickungsmittel. Die so hergestellten Elemente zeigten gute Ergebnisse und besaßen selbst nach Jahren eine sehr gute Lagerfähigkeit. Nach Dobrowsky (Batterien **11**, 190, 1942) erscheint das Kieselgel als ein idealer Mehlersatz besonders deshalb, weil es nicht wie das Weizenmehl bakteriellen Zersetzungen erliegt. Vom Standpunkt der fabrikatorischen Herstellung hat sich als vorteilhaft erwiesen, auch Elemente herzustellen, die noch einen kleinen Teil Mehl enthalten. So wurden 20 Proz. der üblichen Mehlmenge mit Kieselgel gestreckt, wodurch man einen noch gießfähigen verkleisterten Elektrolyten erhält, ohne die Fabrikationsvorteile der früheren Herstellung preisgeben zu müssen. D.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Marks, S., **Bubblsil, ein Ersatz für Kapok.** (Melliands Textilber. **25**, 53, 1944.)

Durch Lufteinblasung in die Spinndüse, aus welcher eine Viskoselösung in das koagulierende Bad eintritt, schaffen Du Pont de Nemours eine elastische Faser, in deren Innern gestreckte Luftbläschen in einigem Abstand aufeinander folgen. Die Faser ist dadurch schwimmfähig. Die Luft wird noch besser gehalten als in Kapok. R. E. Lg.

Haller, R.-Basel, **Chloramine und native Gespinstfasern.** (Melliands Textilber. **25**, 54, 1944.)

Bei der Entstehung der Baumwollfaser war darin ein Protoplast mit Protoplasma und Kern vorhanden. Bei der Reife blieb deren Eiweiß innerhalb der Faser eingeschrumpft erhalten, wie sich das auch mit dem sauren Farbstoff Neolandunkelgrün B nachweisen läßt. Bei den Bastfasern bildet das Eiweiß auch eine Kittsubstanz zwischen den Fasern. Bei der Einwirkung von Natriumhypochlorit kann hieraus Chloramin entstehen und die Festigkeit der Faser herabsetzen. Eine vorhergegangene alkalische Beuche verhindert das. Werden den auf vegetabilischer Grundlage aufgebauten Kunstfasern beim Spinnprozeß Eiweißkörper eingelagert, um sie der Wolle ähnlicher zu machen, so würde eine Hypochloritbehandlung Schädigung schaffen. R. E. Lg.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Kraus, A.-Magdeburg, **Über Nitrozelluloselacke.** (Lack Farben Z. **1943**, 201.)

Den ersten Aufschwung nahm ihre Verwendung 1882 durch Einführung des weniger leicht verdunstenden Amylazetats als Lösungsmittel. Einen zweiten Wendepunkt brachten etwa 1920 die niedrig viskosen Wollen nach dem Druckkochverfahren. Seit 1914 war man von der Baumwolle zur Holzzellulose übergegangen. Seit etwa einem Jahrzehnt hat man die dadurch entstandene schlechte Löslichkeit und Instabilität durch Veredlung des Zellstoffs überwunden Die neben den Weichmachern zugesetzten Harze sind nicht mehr Streckungsmittel. Besonders einige ölhaltige Alkydharze haben die Wetterfestigkeit außerordentlich erhöht. Zugabe wasserbindender Weichmacher und ebensolcher Harze erhöht die Quellbarkeit in Wasser. Durch Licht, besonders ultraviolettes, wird diese wesentlich gefördert. Der wirksamste Lichtschutz ist die Zugabe eines Pigmentes. R. E. Lg.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Cogger, R. N., und H. M. Merker-Detroit, Mich., **Bewertung von Filterhilfsstoffen.** (Ind. Engng. Chem. **33**, 1233, 1941.)

Mit der mathematischen Behandlung von Filtrationsproblemen (über die in der Kolloid-Z. früher

wiederholt berichtet worden ist) kommt man nur selten zur Lösung praktischer Aufgaben. Meist liegen gleichzeitig zu viele, kaum erfaßbare Variable vor. Zur Beurteilung von Filterhilfsstoffen — meist auf Kieselgurbasis — bei praktischen Aufgaben in der biologisch-chemischen und pharmazeutischen Industrie wird hier der Weg beschritten, Modellfiltrationen durchzuführen. Das Filter selbst muß hierbei in seiner Anordnung dem technischen entsprechen. Auf die vorsichtige und gründliche Verrührung der Hilfsstoffe, zunächst in Wasser, dann im Filtrans ist Sorgfalt zu verwenden. Kolbenpumpen sind für die Förderung der Flüssigkeit den Zentrifugalpumpen vorzuziehen. Bei Klärungs-Filtrationen, um die es sich bei der Anwendung von Hilfsstoffen meist handelt, arbeitet man mit ansteigendem Druck. Bei allen Vergleichsversuchen, bei denen man stets nur eine Variable vorsieht und alle anderen Umstände ganz konstant hält, muß genau der gleiche Druckgradient in der Zeit eingehalten werden wie später beim technischen Betrieb. Dann kann die Kurve der Filtrationsleistung nach der Zeit ein genaues Bild ergeben für die Wahl der besten Sorte des Filterhilfsstoffes, für die Bestimmung seiner Konzentration bei der Erzeugung des Anschwemmbettes auf der Filterunterlage und weiterhin für die Dosierung des Zusatzes desselben zum Filtrans selbst.

Prausnitz.

Edeling, C.-Karlsruhe, **Trocknung quellwasserhaltiger Stoffe im Zerstäubungstrockner.** (Z. VDI., Beih. Verfahrenstechn. **1943**, 27.)

Da das Quellwasser bei der sehr kurz dauernden Zerstäubungstrocknung meist nicht genügend Zeit zur Diffusion an die Oberfläche hat, entstehen oft feuchte, klebrige Pulver. Besonders bei der Zerstäubung von Holzzuckerlösung zeigt sich, daß ein geringfügiger Zusatz von Alkohol die Trocknungsverhältnisse erheblich verbessern kann. R. E. Lg.

p) Histologische Technik, Härtung und Färbung mikroskopischer Präparate.

Haeger, E., **Die Entstehung des tuberkulösen Käses. I, II, III.** (Beitr. Klin. Tbk. **97**, 569; **98**, 255 und 502, 1942.)

Eine Kritik der Fibrinfärbeverfahren ergibt, daß der Käse nicht aus Fibrin aufgebaut sein kann. Aus neuen Färbeverfahren, besonders aber durch die Einbettung in wenig brechende Flüssigkeiten wird abgeleitet, daß die Hauptmasse des Käses aus Erythrozyten hervorgegangen sei. Eine Blutung ist Voraussetzung für die Möglichkeit eines Angriffes durch den Bazillus. Die Erythrozyten quellen zuerst auf das mehr als Doppelte an, verkleben miteinander zu einer hyalinen Masse, die später körnig oder fädig (durch Synärese?) zerfällt. Im Gegensatz zu den starren Fibrinnadeln sind diese Fäden wie Wolle gerollt. Dieser Stoff wurde von Schmaus und Albrecht als Fibrinoid bezeichnet, das damals als ein in Gel übergegangenes Transsudat aufgefaßt wurde. — Mit dem Gleichnis, daß es nicht gelingen könne, aus einzelnen Steinchen das unbekannte Mosaikbild wiederherzustellen, dem sie entnommen wurden, wird die größere Bedeutung der Morphologie auf diesem Gebiete im Gegensatz zur chemischen Analyse betont. R. E. Lg.

Teichmann, K.-Prag, **Beobachtungen über Stoffaustausch im Kapillargebiet mit Hilfe der intervitalen Fluoreszenzmikroskopie.** (Z. ges. exp. Med. **110**, 732, 1942.)

Bei Kaulquappen und beim Mesenterium des erwachsenen Frosches tritt das in die Blutbahn gebrachte Äskulin oder Na-Fluoreszein nur an gereizten oder pathologisch veränderten Stellen aus. Erst ist es ein feiner Farbstoffstrahl, der zwischen den Endothelzellen durchbricht. Dieser wird wolkenförmig und dann diffus. Das Auseinanderweichen der Epithelzellen schafft Öffnungen, durch welche auch Leukozyten und schließlich Erythrozyten durchtreten können. [Den von Teichmann nicht gefundenen Unterschied des Durchtritts auf der arteriolen- und venolennahen Seite hat W. Pfaff bei seinen Fluoreszenzversuchen am tuberkulösen Tier festgestellt.] R. E. Lg.

Gärtner, K.-Tübingen, **Ein Beitrag zur Färbbarkeit der lebenden und toten Bakterienzelle.** (Z. Hyg. Infekt.-Krankh. **125**, 86, 1943.)

Akridinorange wird nach Strugger von der lebenden Zelle nur oberflächlich adsorbiert und fluoresziert deshalb im U.V. grün. In tote Zellen dringt es ein und wird durch Speicherung rot. Diese Angabe ist jedoch nur für bestimmte Bakterien richtig. Für andere kann man sie umkehren. Aufschluß darüber gibt die Elektronenmikroskopie. Erscheint dabei die Protoplasmastruktur aufgelockert, so kann der Farbstoff eindringen, auch wenn noch Leben vorhanden ist. R. E. Lg.

Stickl, T., und K. Gärtner-Tübingen, **Die Wirkungsweise der Sulfonamide und ihre chemotherapeutische Anwendung bei Ruhr.** (Z. Hyg. Infektionskrankh. **125**, 226, 1943.)

Lichtoptisch läßt sich keine Protoplasmaveränderung in einer mit 1 Proz. Phenol behandelten Colibakterie nachweisen. Die 40000fache Vergrößerung durch Elektronenmikroskopie zeigt sie dagegen sehr deutlich. Auch die geringeren Schädigungen durch Sulfonamide werden damit erkannt und damit die oft noch bezweifelte unmittelbare Wirkung auf Mikroorganismen sichergestellt. Es kann bis zu Membranzerstörungen kommen. Nachweisbar wird dadurch auch die Plasmasynthese durch p-Aminobenzoesäure sowie die Verdrängung der letzteren durch Sulfonamid. R. E. Lg.

q) Kunststoffe.

Weprek, B.-Preßburg, **Vergleich der Verfahren zur Verarbeitung härtbarer Kunststoffe.** (Kunststoffe **33**, 71, 1943.)

Die bei der Herstellung von Gegenständen mittels des Spritzguß-, Preß- und Strangpreßverfahrens auftretenden Maßschwankungen und zulässigen Toleranzen werden ausführlich besprochen und die Vor- und Nachteile der einzelnen Verfahren herausgestellt. Besonders wird auf das bisher wenig übliche Pressen mit voreilendem Formenschluß hingewiesen, das besonders maßhaltige Teile herzustellen gestattet. Da bei diesem Verfahren kein Preßgrat zu beseitigen ist, wird sehr viel Zeit und Material gespart und außerdem behält das Werkstück eine unverletzte Preßhaut, was für eine Anzahl technischer Anwendungen von großer Bedeutung ist.

H.-J. Orthmann.

Anonym, **Neue Bezeichnung für Preßstoffe. Zur Bearbeitung von VDE 0320 „Regeln für Formpreßstoffe".** (Kunststoffe **33**, 78, 1943.)

Neu ist in dieser Fassung die Unterteilung der Kunststoffe in Form- und Schichtpreßstoffe, die den gebräuchlichen Industriebezeichnungen angeglichen ist, und den amerikanischen „moulded und laminated materials" entspricht. Die neue Typennummer ist

5stellig. Die Zahl 1 ist die Nummer des Kunststoffes im Rahmen der Reichswarennummerordnung, sie ist vorläufig noch frei gelassen. Zahl 2 gibt an, ob es ein Form- oder Schichtpreßstoff ist, Zahl 3 den chemischen Typ des Harzes, die Art des Füllstoffes gibt Zahl 4, und in Zahl 5 ist eine Aussage über die physikalischen Eigenschaften enthalten. So entspricht dem bisherigen Typ 2 die neue Kennzahl 212, d. h. 2 = Schichtpreßstoff, 1 = stickstoffhaltige härtbare Preßmasse, 2 = anorganischer Füllstoff.

H.-J. Orthmann.

Bücherbesprechungen.

Lehrbuch der anorganischen Chemie. Von W. Hückel. 3., neubearbeitete Auflage, I. Teil, 684 S., 73 Abb., 5 Tafeln. (Leipzig 1943, Akadem. Verlagsgesellschaft.) Preis geb. RM 18.—.

Das Lehrbuch von Hückel hat innerhalb weniger Jahre nun schon seine 3. Auflage erlebt, ein Zeichen, daß sich das Buch einen Freundeskreis erworben hat. Das überrascht nicht, da das Buch, wie bei dem Verfasser nicht anders zu erwarten ist, im Inhalt gediegen und gut lesbar geschrieben ist. Auf der anderen Seite ist allerdings zu betonen, daß das Buch nichts wesentliches Neues bringt; es enthält im großen und ganzen den üblichen Gang einer anorganischen Experimentalvorlesung, wie sie seit Jahrzehnten an allen Hochschulen gelesen wird. Daß der Verfasser dabei einige Umstellungen vorgenommen hat, daß er das „Periodische System" verhältnismäßig spät bringt u. a., das sind Einzelheiten, die nicht ins Gewicht fallen. Interessant sind einige allgemeine Kapitel am Schluß, die zeigen, daß der Verfasser über einige Grundfragen der anorganischen Chemie gründlich nachgedacht hat; diese Abschnitte sind recht lesenswert, wenn der Referent auch nicht in allem zustimmen kann. Freilich sind es nur wenige Fragen der heutigen anorganischen Chemie, die in diesen Abschnitten behandelt werden; auf andere Gebiete, die heute in der Forschung eine wichtige Rolle spielen, ist verhältnismäßig wenig eingegangen.

Erfreulich ist, daß in dem Buch einige biographische Notizen über die Forscher sind, die für die Entwicklung der Chemie besondere Bedeutung haben. Freilich finden sich dabei auch einige Namen, die nicht unbedingt erforderlich wären, so z. B. einige Emigranten. Dafür vermißt man Namen wie W. Biltz oder Clusius, der z. B. bei der Isotopentrennung gar nicht erwähnt ist.

W. Klemm (Danzig).

Lehrbuch für das anorganisch-chemische Praktikum. 3. Auflage. Von Wilhelm Jander. XVI und 419 Seiten, mit 38 Abbildungen. (Leipzig 1942, S. Hirzel.) Preis geb. RM 8.—.

Daß bereits drei Jahre nach Erscheinen des Werkes eine dritte Auflage notwendig war, zeigt, daß es dem Verfasser tatsächlich geglückt ist, eine bis dahin in den Lehrbüchern für den anorganisch-chemischen Unterricht bestehende Lücke zu schließen. Für den besonderen Erfolg des Buches ist wohl vor allem die Tatsache verantwortlich zu machen, daß der Verfasser neben einer sorgfältigen Einführung in die qualitative analytische Chemie dem Lernenden auch eine ganze Reihe von Aufgaben aus der allgemeinen und präparativen Chemie stellt, so daß hiermit dem Studenten gleich in den ersten Semestern ein gewisser Überblick vermittelt wird. — Gegenüber der unverändert erschienenen zweiten Auflage sind in der dritten Auflage trotz starker Inanspruchnahme des Verfassers durch anderweitige Kriegsaufgaben eine ganze Reihe von Verbesserungen vorgenommen worden, die aus der praktischen Benutzung des Buches entstanden sind. Es ist dem inzwischen verstorbenen Verfasser gelungen, in dieser verbesserten Auflage ein ganz ausgezeichnetes Unterrichtswerk zu schaffen, dessen Gebrauch dem Studenten nur wärmstens empfohlen werden kann. — Auch die Ausstattung des Buches ist trotz des Krieges vorzüglich. Franz Fehér (Göttingen).

Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Von Prof. Dr. Ludwig Kofler-Pharmakognostisches Universitäts-Institut Innsbruck. (Nr. 46 der Beihefte zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker A: „Die Chemie" und B: „Die Chemische Technik".) 2. Aufl. (Berlin 1942, Verlag Chemie.) 62 Seiten, mit 50 Abbildungen und 2 Tafeln. Preis RM 6.80.

Die Tatsache, daß bereits $1^1/_2$ Jahre nach dem Erscheinen der 1. Fassung (Beiheft 36) des vorliegenden Heftes eine Neuauflage erforderlich wurde, ist das beste Zeichen dafür, daß dieses Heft einen wichtigen Platz im Schrifttum des organischen Chemikers ausfüllt. Der Umfang mußte bei der Neuauflage auf die doppelte Seitenzahl der 1. Fassung erhöht werden, um die inzwischen neuaufgefundenen und weiter ausgebauten Wege zur Kennzeichnung organischer Substanzen einzuschließen. Die für den Praktiker, besonders für den Toxikologen, wichtigen und wertvollen Tabellen wurden nicht nur von 250 auf etwa 600 Substanzen erweitert, sie wurden auch durch Einarbeitung der inzwischen gewonnenen Fortschritte bereichert und hierdurch eine weitere Erhöhung der Sicherheit der Identifizierung organischer Substanzen erreicht.

Wie in vielen anderen Fällen die verfeinerten mikroanalytischen Verfahren wesentliche Fortschritte und Erkenntnisse, gleichsam neues Leben in alte Methoden, die schon in einem Zustande der Erstarrung angelangt waren, hineingetragen haben, so wird durch diese neuen Wege der Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskop mit der zusätzlichen einfachen Bestimmung des Brechungsexponenten sowie eutektischer Temperaturen mit geeigneten Testsubstanzen, die Genauigkeit und Zuverlässigkeit dieser Bestimmung gesteigert und sichergestellt und darüber hinaus noch die Möglichkeit gegeben, nicht nur einheitliche Substanzen, sondern auch Substanzgemische zu untersuchen und zu trennen.

Diese neuen Wege sind für den organischen Chemiker und alle ihm verwandten Arbeitsrichtungen von allergrößter Bedeutung, an Hand der mit allen Einzelheiten und Hinweisen aufgeführten „Übungsbeispiele" kann sich jeder nach kurzer Zeit in diese Methodik einarbeiten. Durch eine allgemeine Verbreitung der beschriebenen Arbeitsmethodik wird es ein Leichtes sein, die Zahl der Substanzen in den Tabellen auf ein vielfaches zu erhöhen und damit den Nutzeffekt des Beiheftes weiter zu steigern. Max Boëtius (Dresden).

Verantwortlicher Schriftleiter: Dozent Dr. F. Horst Müller, Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Walter Altkukatz, Eichwalde-Schulzendorf, Kreis Teltow-Berlin. — Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32. Fernruf: Dresden 31001 — Buchdruckerei Albert Hille, Dresden N 6. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

April 1944

Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31

Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32

Schriftführer: Prof. Dr. H. Erbring, Institut für Kunstfaserforschung an der Technischen Hochschule München 13, Franz-Joseph-Str. 31

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Prof. Dr. Hans Erbring, München 13, Franz-Joseph-Str. 31, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Tagesnachrichten

Berlin. Doz. Dr. phil. habil. O. von Auwers wurde zum apl. Prof. für Physik an der Universität Berlin ernannt.

Dr. habil. Luise Holzapfel wurde unter Einweisung an die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Berlin zur Dozentin für das Fach Chemie ernannt.

Dr. phil. P. Jordan, Rostock, o. Prof. für theoretische Physik, wurde an die Universität Berlin berufen.

Dr. H. Kühl, Honorarprof. für Zement- und Mörtelkunde an der Technischen Hochschule Berlin und Inhaber eines zement- und mörteltechnischen Laboratoriums, vollendete am 11. 2. 1944 sein 65. Lebensjahr.

Braunschweig. Prof. Dr. v. Bruchhausen, o. Prof. für Pharmazeutische Chemie an der Technischen Hochschule Braunschweig, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Königlich Pharmazeutischen Akademie Madrid gewählt.

Breslau. Doz. Dr. rer. nat. habil. K. Lauer, Technische Hochschule Breslau, wurde zum apl. Prof. für Chemische Technologie synthetischer Fasern ernannt.

Darmstadt. Dr. phil. habil. J. Stauff, Dozent für physikalische Chemie an der Universität Frankfurt, wurde an die Technische Hochschule Darmstadt berufen.

Eberswalde. Dr.-Ing. E. Mörath wurde zum apl. Prof. an der Forstlichen Hochschule in Eberswalde ernannt.

Frankfurt a. M. Apl. Prof. Dr. med. W. Laubender, Oberassistent am Pharmakologischen Institut der Universität Frankfurt, wurde zum ao. Prof. ernannt.

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung* !

Freiberg/Sa. Dr. W. Heike, Ordinarius für Metallkunde und physikalische Chemie an der Bergakademie, verstarb im Alter von 63 Jahren.

Königsberg/Pr. Dr. phil. H. W. Gonell, apl. Prof. für Chemie und Technologie der Baustoffe, ist am 4. März im 43. Lebensjahr in einem Reservelazarett verstorben.

Leipzig. Dr. med. habil. H. Hofmann, Leipzig, wissenschaftlicher Assistent am Pharmakologischen Institut der Universität, wurde zum Dozenten für Pharmakologie ernannt.

Leoben. Dipl.-Ing. V. Gerzabek, Rohöl-Gewinnungs-A. G., Wien, wurde beauftragt, Vorlesungen und Übungen über Tiefbohrbetrieb und Erdölgewinnung an der Montanistischen Hochschule Leoben abzuhalten.

Marburg/Lahn. Apl. Prof. Dr. phil. C. Mahr, Abteilungsvorsteher am Chemischen Institut der Universität Marburg, wurde zum ao. Prof. ernannt.

Münster. Dr. med. habil. G. von der Weth, Leiter des Bäderwissenschaftlichen Instituts des Staatsbades Salzuflen, wurde unter Zuweisung an die Medizinische Fakultät der Universität Münster zum Dozenten für Naturgemäße Heilmethoden ernannt.

Wien. Dr. W. Kluger, Direktor des Instituts für das Gärungsgewerbe, Wien, wurde beauftragt, in der Hochschule für Bodenkultur die landwirtschaftlich-chemische Technologie zu vertreten.

Jahresabschluß der Kolloid-Gesellschaft für 1943.

Das Rechenwerk der Kassen- und Vermögensverwaltung der Kolloid-Gesellschaft wurde für 1943 wieder Anfang des Jahres abgeschlossen und heute von den beiden Revisoren, den Dresdner Mitgliedern Professor Dr. A. Simon und Professor Dr. E. Manegold geprüft.

Durch untenstehenden abgekürzten Bericht wird für die Mitglieder eine Übersicht über die Vermögenslage vermittelt.

Der ausführliche Bericht über die Kassenbewegung und die Vermögenslage wurde dem stellvertretenden Vorsitzenden der Gesellschaft, Herrn Professor Dr. A. Lottermoser, Dresden, übergeben.

Bilanz.

Vermögen			Schulden	
Kassenkonto:				
Kassenbestand am 1. 1. 1943	RM 1701.65		Vorauszahlungen	RM 631.50
Gesamteinnahmen	„ 2837.09			
	RM 4538.74		Gesamtvermögen	„ 13083.46
Gesamtausgaben	„ 1248.03	RM 3290.71		
Wertpapiere zum Kurs vom 31. 12. 1943 . . .		„ 10185.—		
Außenstände		„ 239.25		
		RM 13714.96		RM 13714.96

Th. Steinkopff, Schatzmeister.

Prüfungsnotiz der Revisoren:

Rechnungslegung eingehend geprüft und richtig befunden.

Dresden, den 29. März 1944.

gez. A. Simon, E. Manegold.

CONDUX-MÜHLEN

Für das Laboratorium, für den Betrieb

vermahlen — zerfasern

— trocken oder naß — weiche, zähe spröde u. elastische Stoffe aller Art

CONDUX-WERK

Anfragen sind an den Verlag der Kolloid-Z. zu richten.

Elektrochemisches Praktikum

Von Dr. Dr.-Ing. e. h. **Erich Müller**
ord. Prof. und Direktor i. R. des Laboratoriums für Elektrochemie und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule zu Dresden

Mit einem Begleitwort von
Dr. Dr.-Ing. e. h. Fritz Foerster†
Geh. Hofrat, o. Prof. u. Direktor des Anorganisch-Chem. Laboratoriums an der Techn. Hochschule, Dresden

6., veränderte Auflage

XVI, 287 Seiten, mit 90 Abbildungen, 8 Skizzen und 8 Schaltungsskizzen. (1942) Preis geb. RM 10.—

Verlag Theodor Steinkopff, Dresden u. Leipzig

Unsere

Oxalfone

die bewährten oberflächenaktiven Mittel für die Faserveredlung und andere Zwecke

RUDOLF & CO: CHEMISCHE FABRIK
ZITTAU • WARNSDORF SUDETENLAND

Hautschädigungen durch Lösungsmittel (Benzin, Petroleum, Äther, Alkohol, Terpentin usw.) verhindern oft die erstrebte Leistungssteigerung durch den Ausfall an Arbeitsstunden.

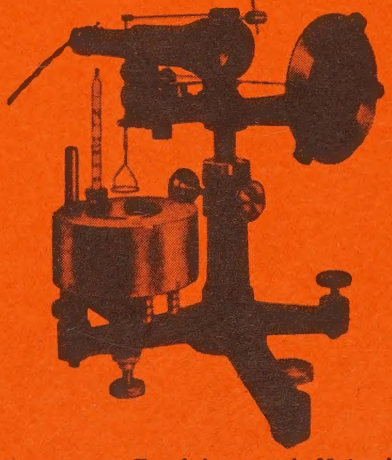
Wirksamen Schutz gegen die meisten Lösungsmittel gewährt die Hautschutzsalbe

Blankonin

Carl Blank. Bonn/Rh., Chem.-pharm. Abtlg.

Interfacial-Tensiometer

nach Lecomte du Nouy
Neues verbessertes Modell n. Dr. Fr. Seelich



Prüfung von Emulgier- und Netzmitteln
Nachweis von Oxydations- und Polymerisationsvorgängen

A. Krüss · Hamburg 39b
Optisch-mechanische Werkstätten
Inh. Dr. Paul Krüss Gertigstraße 31

Selen-Photoelemente

Lieferbar in verschiedenen Größen von 12—145 mm Durchmesser

Ausführliche Druckschriften stehen zur Verfügung

Spezialfabrik lichtelektrischer Zellen und Apparate

DR. B. LANGE

DR. B. LANGE BERLIN

BERLIN ZEHLENDORF-W, HERMANNSTR. 14-18

Fernruf: Sammel-Nr. 850888 — Telegr.-Adr.: Photozelle Berlin

HELLIGE OSMOMETER

nach Dr. G. V. Schulz

zur Bestimmung des Molekulargewichtes makromolekularer Stoffe mit Molekulargewichten über 5000, wie Zellulosederivate, Stärke, Glykogen, Polystyrole, Kunststoffe, Kautschuk usw.

Verlangen Sie Liste 24 os

F. HELLIGE & Co.

Freiburg i. Br.

Fabrik wissenschaftlicher Apparate

HÖPPLER-

VISKOSIMETER D.R.P.

Gebrüder Haake, Fabrik wissenschaftl. Apparate, Post Hermsdorf b. Dresden

---

50-Ltr.-Schwingmühle

Verlangen Sie unsere Druckschriften!

Staubfeinheiten von kolloidem Charakter

SIEBTECHNIK GMBH MÜLHEIM-RUHR